

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 29 OCTOBRE 1951.

PRÉSIDENTE DE M. ALBERT CAQUOT.

---

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. CHARLES DUFRAISSE présente un livre de MM. ANTOINE WILLEMART et RENÉ CHAUX intitulé : *Les grandes fonctions de la Chimie organique et leurs principales applications*, dont il a écrit la *Préface*. Ce manuel permet à toute personne, munie de connaissances élémentaires en chimie, de se mettre rapidement au courant des notions indispensables pour comprendre les diverses applications de la Chimie organique.

M. AUGUSTE CHEVALIER dépose sur le Bureau un Ouvrage intitulé : *Plant Embryology*, par DONALD ALEXANDER JOHANSEN, édité par *Chronica Botanica Company* (\*).

L'Auteur a rassemblé, coordonné et résumé tous les travaux anciens et récents sur l'Embryologie végétale. Parmi les auteurs anciens, sont cités de nombreux savants qui appartinrent à notre Compagnie comme membres titulaires ou correspondants étrangers de la Section de botanique : E. Strasburger, Melchior Treub, René Tulasne, P.-E. Duchartre, Léon Guignard, etc. ; comme principal spécialiste de la troisième et actuelle période, Donald Johansen cite notre Confrère, M. René Souèges, dont les travaux d'embryogénie ont commencé en 1910 et se poursuivent actuellement. Suivant l'Auteur, il est le fondateur de l'Embryonomie des Angiospermes.

M. SELMAN A. WAKSMAN adresse une série de tirages à part concernant ses travaux sur les antibiotiques.

---

(\*) Séance du 25 juin 1951.



## DÉSIGNATIONS.

MM. LÉON BINET et GEORGES GUILLAIN sont désignés pour représenter l'Académie à la Cérémonie qui aura lieu le 11 novembre 1951 à la Faculté de médecine, pour commémorer le souvenir des Médecins et Étudiants en médecine, morts pour la France, au cours des événements de guerre 1939-1945.

## CORRESPONDANCE.

M. JEAN LECOMTE prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Physique générale, par le décès de M. Aimé Cotton.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

- 1° RENÉ TATON. *Documents nouveaux concernant Desargues.*
- 2° British Aluminium Company. *Aluminium in the chemical and food industries.*
- 3° *Proceedings of the seventh Pacific Science Congress of the Pacific Science Association, held at Auckland and Christchurch, New Zealand, 2nd February to 4th March 1949.*
- 4° Panstwowy Instytut biologii doświadczalnej im. M. Nenckiego. Biblioteka. *Spis zagranicznych biologicznych czasopism i wydawnictw ciągłych znajdujących się w bibliotekach Polskich. Materiały Bibliograficzne.*
- 5° *Annali dell' Osservatorio Vesuviano.* Quinta Serie. Volume unico celebrativo del 1° centenario dell' Osservatorio Vesuviano.
- 6° *Journal of the Institute of Polytechnics.* Osaka City University, Vol. I. Series D. *Biology.*
- 7° *Technical Reports of the Engineering Research Institute.* Kyoto University. Vol. I, n<sup>os</sup> 1, 2, 3, 4, 5.
- 8° Abbé CHAUVE-BERTRAND. *La réforme du Calendrier.*

Il signale également un fascicule polycopié :

*La Probabilité a priori (et l'a priori en probabilité),* par ANDRÉ G. LAURENT.



ALGÈBRE. — *Une loi de réciprocité (préliminaires)*. Note de M. MARC KRASNER, présentée par M. Jacques Hadamard.

Soient  $k$  un corps (de degré fini) de nombres algébriques,  $K$  une extension algébrique finie de  $k$ ,  $n$  le degré de  $K/k$ ,  $D_{K/k}$  son discriminant;  $P$  étant un idéal premier de  $K$ , et  $p$  étant celui de  $k$  que  $P$  divise, soient  $K^p/k^p$  (qui sera noté  $\bar{K}/\bar{k}$  quand cela ne prêterait pas aux confusions) l'extension locale de  $K/k$  pour  $P$ , et  $|\dots|_p$  sa valuation. Un entier  $\alpha$  de  $\bar{K}$  est dit *discriminantiel* dans  $\bar{K}/\bar{k}$ , si le discriminant de  $\alpha$  dans  $\bar{K}/\bar{k}$  est égal à celui  $D_{\bar{K}/\bar{k}}$  de  $\bar{K}/\bar{k}$ . On sait que si  $\alpha$  l'est, tout  $\beta \equiv \alpha \pmod{P^2}$  ( $\beta \in \bar{K}$ ) l'est également, et que  $|\alpha|_p \geq |P|_p$ . Le polynôme minimal  $f_{\alpha/\bar{k}}(x)$  d'un  $\alpha \in \bar{K}$  est dit *discriminantiel* dans  $\bar{K}/\bar{k}$  si  $\alpha$  l'est, et est dit *discriminantiel* tout court s'il l'est dans  $\bar{k}(\alpha)/\bar{k}$ . La condition pour qu'il le soit s'exprime, donc, par certaines congruences, auxquelles doivent satisfaire ses coefficients. Soit  $S_{\bar{K}/\bar{k}}^{(d)}$  l'ensemble des polynômes discriminantiels dans  $\bar{K}/\bar{k}$ .

On sait <sup>(1)</sup> que si l'on organise l'ensemble  $S_{\bar{K}}$  des polynômes normés irréductibles dans  $\bar{k}$  en un espace ultramétrique par la distance

$$d_n(f, g) = |R(f, g)^{l/m}|_p$$

[où  $R(f, g)$  est le résultant des  $f(x)$ ,  $g(x) \in S_{\bar{K}}$ , et où  $l, m$  sont leurs degrés], il existe un nombre réel positif  $r_{\bar{K}/\bar{k}}$  (déterminé par les nombres de ramification et par les ordres des hypergroupes de ramification de  $\bar{K}/\bar{k}$ ) tel que, pour tout  $f \in S_{\bar{K}/\bar{k}}^{(d)}$ , le cercle (circonférencié) de centre  $f$  et de rayon  $r_{\bar{K}/\bar{k}}$  dans  $S_{\bar{K}}$  soit le plus petit cercle de ce centre, qui contient un  $g(x)$  ne définissant aucune surextension de  $K/k$ . Ainsi, si  $g(x) \in S_{\bar{K}}$  est de degré  $n$ , et si  $d_n(f, g) < r_{\bar{K}/\bar{k}}$ ,  $g$  définit  $K/k$  (et, d'ailleurs, est  $\in S_{\bar{K}/\bar{k}}^{(d)}$ ). Soit  $\mathcal{F}_{K/k, P}$  la puissance de  $P$  (d'exposant, en général, fractionnaire, à moins que  $K^p/k^p$  ne soit galoisienne) telle que  $|\mathcal{F}_{K/k, P}|_p = r_{\bar{K}/\bar{k}}$ . Le produit  $\mathcal{F}_{K/k}$  de tous les  $\mathcal{F}_{K/k, P}$  pour tous les  $P | D_{K/k}$  et de tous les idéaux à l'infini  $P_{\infty, i}$  de  $k$ , ramifiés dans  $K/k$ , est dit le *conducteur* de  $K/k$ . Si  $K/k$  est abélienne, ce conducteur coïncide avec celui que donne la théorie classique des corps de classes. Si  $K'/k \subseteq K/k$ , et si  $P'$  est l'idéal premier de  $K'$  divisible par  $P$ , le théorème de Herbrand sur la ramification dans les corps intermédiaires (généralisé par l'auteur) <sup>(2)</sup> montre que, si  $f_{\alpha/\bar{k}}(x)$  est  $\in S_{\bar{K}/\bar{k}}^{(d)}$  et si  $\beta \in \bar{K}'$ ,  $d_{n'}(f_{\alpha/\bar{k}}, f_{\beta/\bar{k}}) < r_{\bar{K}/\bar{k}}$  (où  $n'$  est le degré de  $K'/k$ ) entraîne  $|\alpha - \beta|_p < r_{\bar{K}/\bar{k}}$ . Un  $\alpha \in K$  et, aussi,  $f_{\alpha/\bar{k}}(x)$  correspondant

<sup>(1)</sup> Voir M. KRASNER, *Colloque Int. Alg. et Théorie des nombres*. Paris, 1949, p. 29-40.

<sup>(2)</sup> Voir M. KRASNER, *Thèse, Mém. (in-4°) Acad. Roy. Belgique (Cl. d. Sc.)*, 11, 1937, p. 1-110.



seront dits *discriminantiels* dans  $K/k$  jusqu'à  $C$ , où  $C$  est un nombre réel positif, si, pour tout  $P \mid D_{K/k}$  et pour tout  $P$  dont la norme absolue  $N_K(P)$  est  $\leq C$ ,  $\alpha$  est discriminantiel dans  $\bar{K}/\bar{k}$ .

Étant donné un ensemble  $\Pi$  d'idéaux premiers  $P$  de  $K$  et un  $f(x)$  définissant  $K/k$ , le choix d'un zéro  $\alpha \in K$  de  $f(x)$  définit un facteur irréductible  $f_{\alpha, P}(x) = f_{\alpha, \bar{k}}(x)$  de  $f(x)$  dans  $\bar{k} = k^P$  (où  $P \mid p$ ). On appellera la famille paramétrisée  $f_{\alpha, \Pi}$  des  $f_{\alpha, P}$ ,  $P \in \Pi$ , la  $\Pi$ -projection de  $f(x)$  pour  $\alpha$  (dont  $f_{\alpha, P}$  sera dite la  $P$ -coordonnée), et l'ensemble des  $f_{\alpha, \Pi}$  pour tous les zéros  $\alpha \in K$  de  $f(x)$  (le nombre de tels  $f_{\alpha, \Pi}$  distincts est au plus  $n$ ) sera noté  $f_{\Pi}^K$ . Si  $f$  et  $g$  sont deux polynômes  $\in S_{\bar{k}}$ , ayant des zéros dans  $K$ , et si  $F$  est un idéal (pouvant avoir des facteurs à l'infini) de  $K$ , dont l'ensemble des facteurs premiers est  $\Pi$ , on dira que  $f \equiv g \pmod{F}$  s'il existe un  $f_{\alpha, \Pi} \in f_{\Pi}^K$  et un  $g_{\beta, \Pi} \in g_{\Pi}^K$  tels que : 1° pour tout idéal premier fini  $P \in \Pi$ ,  $f_{\alpha, P}$  et  $g_{\beta, P}$  ont un même degré  $n^P$  et l'on a  $d_{n^P}(f_{\alpha, P}, g_{\beta, P}) \leq |F|_P$ ; 2° pour tout idéal à l'infini  $P_{\infty}$  de  $K$  divisant  $\Pi$ ,  $f_{\alpha, P_{\infty}}$  et  $g_{\beta, P_{\infty}}$  ont un même degré et le terme constant d'un même signe.

Supposons dorénavant que  $K/k$  soit une extension galoisienne, et soit  $D_K$  le discriminant absolu de  $K$ . Soit  $\Pi$  l'ensemble des idéaux premiers (finis ou infinis)  $P$  de  $K$ , qui ou bien divisent  $D_{K/k}$ , ou bien ont leurs normes absolues  $N_K(P) \leq \sqrt{|D_K|}$ . Soit  $\Lambda_{K/k}$  le produit des  $P \in \Pi$  finis, et soit  $\mathfrak{F}_{K/k}^*$  l'idéal  $\mathfrak{F}_{K/k} \Lambda_{K/k}$ . J'avais démontré antérieurement <sup>(3)</sup> une « loi de monodromie », dont il résulte facilement que, si  $f$  et  $g$  définissent des sous-extensions de  $K/k$ , et si  $f(x)$  est discriminantiel jusqu'à  $\sqrt{|D_K|}$  dans  $k(\alpha)/k$ , la congruence  $f \equiv g \pmod{\mathfrak{F}_{K/k}^*}$  entraîne l'isomorphie de ces extensions.

Ceci étant, soit  $G_{K/k}$  le groupe de Galois de  $K/k$ ,  $Z_P$  le groupe de décomposition d'un idéal premier  $P$  de  $K$  dans  $K/k$ ,  $\sigma(P)$  le symbole de Frobenius de  $P$  dans  $K/k$  (quand  $P$  ne divise pas  $\mathfrak{F}_{K/k}$ ),  $\Sigma(p)$  le symbole d'Artin dans  $K/k$  de l'idéal premier  $p$  de  $k$  que  $P$  divise.  $\Sigma$  étant la classe des éléments conjugués d'un  $\sigma \in G_{K/k}$ , on notera  $\Sigma^i$  celle de  $\sigma^i$ . On écrira  $\Sigma^* < \Sigma$  si  $\Sigma^* = \Sigma^i$  avec un  $i \neq 1$  divisant l'ordre des  $\sigma \in \Sigma$  (c'est bien une relation d'ordre). Soit  $\mathfrak{A}$  l'ensemble des sous-extensions  $K'/k$  de  $K/k$  telles que  $K/K'$  soit abélienne, minimales par rapport à cette propriété. Notons  $P'$  l'idéal premier de  $K'$  divisible par  $P$ .

LEMME. —  $p_1$  et  $p_2$  étant deux idéaux premiers de  $k$  ne divisant pas  $\mathfrak{F}_{K/k}$ , et  $P_1$  étant un diviseur premier de  $p_1$  dans  $K$ , si, pour tout  $K'/k \in \mathfrak{A}$ , tel que  $P'_1$  soit de degré 1 dans  $K'/k$ , il existe un facteur premier  $P'_2$  de  $p_2$  dans  $K'/k$  tel que  $P'_2 \equiv P'_1 \pmod{\mathfrak{F}_{K/K'}}$ , on a  $\Sigma(p_1) \leq \Sigma(p_2)$ .

Démonstration. —  $p_1$  et  $p_2$  sont premiers à  $\mathfrak{F}_{K/k}$ , donc à  $D_{K/k}$ . Ils ne sont donc pas ramifiés dans  $K/k$ ,  $\Sigma(p_1)$  et  $\Sigma(p_2)$  sont définis, et les groupes de décomposition de leurs facteurs sont cycliques. Il existe donc une  $K'/k \in \mathfrak{A}$  telle que  $Z_{P_1} \in G_{K/K'}$  et  $P'_1$  est de degré 1 dans  $K'/k$ . Par suite,  $\sigma(P_1)$  est aussi le

(3) Voir M. KRASNER, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 1113, et 226, 1948, p. 535.



symbole d'Artin de  $P'_1$  dans  $K/K'$ . Si  $P_2$  est un diviseur premier de  $P'_2$  dans  $K$ , le symbole d'Artin de  $P'_2$  dans  $K/K'$  est la plus petite puissance  $\sigma(P_2)^i$  de  $\sigma(P_2)$ , appartenant à  $G_{K/K'}$ . Donc  $i$  divise l'ordre de  $\sigma(P_2)$ . Comme  $P'_2 \equiv P'_1 \pmod{\mathfrak{f}_{K/K'}}$ , on a, en vertu de la loi de réciprocité d'Artin,  $\sigma(P_2)^i = \sigma(P_1)$ ; d'où  $\Sigma(p_1) = \Sigma(p_2)^i$ .

C. Q. F. D.

COROLLAIRE. — Si la condition précédente est aussi vérifiée quand on permute  $p_1$  et  $p_2$ , on a  $\Sigma(p_1) = \Sigma(p_2)$ .

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Algèbres unitaires et espaces de Ambrose.*

Note (\*) de M. ROBERT PALLU DE LA BARRIÈRE, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Démonstration à partir d'un système restreint d'axiomes d'un théorème fondamental de la théorie des espaces de Ambrose (H-systems). La définition basée sur la notion d'algèbre unitaire permet un procédé général de construction.

*Définition 1.* — Une algèbre unitaire est une algèbre  $A$  munie d'une involution  $u \rightarrow u^*$  et d'une structure d'espace préhilbertien au moyen d'un produit scalaire  $(u, v)$ , vérifiant les axiomes suivants :

(AU.1)  $(vu, w) = (u, v^*w)$ .

(AU.2)  $(u, v) = (v^*, u^*)$ .

(AU.3) Pour tout  $u$ , l'opérateur  $v \rightarrow vu$  est continu pour la topologie forte définie par la structure préhilbertienne.

(AU.4) Les éléments de la forme  $uv$  sont denses dans  $A$ .

*Définition 2.* — Un espace de Ambrose est un espace de Hilbert  $H$  vérifiant les axiomes suivants :

(EA.1) Sur  $H$  existe une application antilinéaire involutive  $x \rightarrow x^*$ , telle que  $(x, y) = (y^*, x^*)$ .

(EA.2) Sur  $H$  est partiellement définie une multiplication. Nous noterons  $L_x$  et  $R_x$  les opérateurs de multiplication à gauche et à droite par  $x$ .

(EA.3) Il existe une variété linéaire  $A \subset H$ , dense dans  $H$ , sur laquelle la structure hilbertienne de  $H$ , l'involution et la multiplication induisent une structure d'algèbre unitaire <sup>(1)</sup>. Nous dirons que  $A$  est une algèbre unitaire sous-jacente à  $H$ .

(EA.4) Le produit  $xu$  est toujours défini si  $x \in H$  et  $u \in A$ . Si  $l_x$  est la restriction de  $L_x$  à  $A$  on a  $L_x = l_{x^*}$ .

On comparera cette définition à celle donnée par Ambrose pour les

(\*) Séance du 22 octobre 1951.

<sup>(1)</sup> Ceci suppose en particulier que  $A$  soit stable pour l'involution et que le produit de deux éléments de  $A$  soit toujours défini.



« H-systems » <sup>(2)</sup>. La définition 2 est en apparence moins restrictive que celle de Ambrose. L'objet principal de cette Note est de montrer l'équivalence des deux définitions.

Il est aisé de montrer que, étant donné une algèbre unitaire  $A$  il existe sur l'espace complété  $H$  une structure d'espace de Ambrose et une seule  $H(A)$  telle que  $A$  vérifie (EA.3) et (EA.4).

On montre également qu'étant donné une algèbre unitaire  $A$ , pour tout  $u$ , l'opérateur  $v \rightarrow uv$  est continu, ce qui entraîne que pour tout espace de Ambrose  $H$ , le produit  $ux$  est toujours défini si  $x \in H$  et  $u \in A$ . On a de plus, si  $r_x$  est la restriction  $R_x$  à  $A$  :  $R_x = r_x^*$ . Appelons élément borné tout élément  $a$  tel que  $L_a$  ou  $R_a$  (l'un entraîne l'autre) soit borné. L'ensemble  $B$  des éléments bornés est une algèbre unitaire sous-jacente à  $H$  contenant  $A$ . Si  $L$  et  $R$  sont les  $*$ algèbres faiblement fermées engendrées respectivement par les opérateurs  $L_a$  et  $R_a$  pour  $a \in B$  on a  $L = R$ . Ces résultats élémentaires ou connus étant rappelés, on peut énoncer le théorème fondamental suivant :

THÉORÈME. — Pour tout  $x \in H$  on a  $L_x^* = L_{x^*}$  (et  $R_x^* = R_{x^*}$ ).

Démonstration. — On vérifie facilement qu'il suffit de démontrer la relation  $L_x = L_x^*$ . Posons  $L'_x = L_x^*$ . On montre tout d'abord que  $L_x, L'_x \cap L$  et que  $L'_x \subset L_x$ .  $L_x$  étant fermé, posons  $L_x = VA$ ,  $A$  étant autoadjoint positif et  $V$  partiellement isométrique avec  $A \cap L$ ,  $V \in L$  et  $A = V^*L_x$ . Soit  $\mathcal{E}$  et  $\mathcal{F}$  les variétés initiale et finale de  $V$ .

Montrons tout d'abord que  $x \in \mathcal{F}$ . On utilise à cet effet la relation facile à vérifier :  $ML_x \subset L_{Mx}$  pour  $M \in L$ , qui permet d'écrire  $VV^*L_x \subset L_{VV^*x}$ , c'est-à-dire  $L_x \subset L_{VV^*x}$ , d'où trivialement  $x = VV^*x$ . Donc  $x \in \mathcal{F}$  et par suite  $V^*x \in \mathcal{E}$ .

On démontre ensuite que  $V^*L_x = L_{V^*x}$ . On a déjà  $V^*L_x \subset L_{V^*x}$ . Soit alors  $y \in D_{L_{V^*x}}$ . Ceci s'écrit  $V^*x \in D_{R_y}$  et entraîne  $VV^*x \in D_{R_y}$  (car  $R_y \cap L$  et  $V \in L$ ) ou  $x \in D_{R_y}$ , c'est-à-dire  $y \in D_{L_x}$ . Donc  $V^*L_x = L_{V^*x}$ .

On démontre également que  $V^*L'_x = L'_{V^*x}$ . Soit en effet  $y \in D_{L'_x}$ . Il existe une suite d'éléments  $y_n \in A$  tels que  $y = \lim y_n$  et  $xy = \lim xy_n$ . On a alors  $(V^*x)y_n = R_{y_n}V^*x = V^*R_{y_n}x = V^*(xy_n)$ . Par suite  $V^*(xy) = \lim (V^*x)y_n$ . Donc  $y \in D_{L'_{V^*x}}$  et  $L'_{V^*x} = V^*(xy)$ , ce qui entraîne  $L'_{V^*x} \supset V^*L'_x$ . Inversement si  $y \in D_{L'_{V^*x}}$ , il existe une suite d'éléments  $y_n \in A$  tels que  $y = \lim y_n$  et  $(V^*x)y = \lim (V^*x)y_n = \lim V^*(xy_n)$ .  $V^*(xy_n)$  ayant une limite il en est de même de  $VV^*(xy_n) = xy_n$  ( $xy_n \in \mathcal{F}$ , du fait que  $x \in \mathcal{F}$  et que  $\mathcal{F} \cap L$ ). Donc  $y \in D_{L_x}$  et par suite  $V^*L'_x = L'_{V^*x}$ .

Remarquons que  $A = V^*L_x = L_{V^*x}$  étant autoadjoint, on a  $L_{V^*x} = L_{V^*x}^* = L'_{(V^*x)^*}$ .

(2) AMBROSE, *Trans. Americ Math. Soc.*, 63, 1949, p. 26. Dans mes précédentes Notes (*Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1994 et 2071) j'ai utilisé le terme d'« algèbre hilbertienne » pour désigner les « H-systems » de Ambrose. L'abandon de cette terminologie m'a paru nécessaire pour éviter des confusions avec la notion d'algèbre unitaire, qui est due à R. Godement.



ce qui permet d'écrire que  $V^*x = (V^*x)^*$  et que  $L_{V^*x} = L'_{V^*x}$ . On vérifie enfin facilement que  $L'_x = VV^*L'_x$ . On peut alors écrire :

$$L'_x = VV^*L'_x = VL'_{V^*x} = VL_{V^*x} = VV^*L_x = L_x,$$

ce qui termine la démonstration.

*Conséquences.* I. — Soit  $A$  une algèbre unitaire et  $A_1$  une sous- $*$ algèbre de  $A$  dense dans  $A$ .  $A_1$  est une algèbre unitaire et les espaces de Ambrose  $H(A)$  et  $H(A_1)$  sont identiques.

II. Soient  $H$  un espace de Ambrose et  $A_1$  une algèbre unitaire sous-jacente à  $H$  dense dans  $H$ . Soient  $L'_x$  et  $r'_x$  les restrictions de  $L_x$  et  $R_x$  à  $A_1$ . On a pour tout  $x \in H$ ,  $L_x = L'^{**}_x = L'^{*}_{x^*}$  et  $R_x = r'^{**}_x = r'^{*}_{x^*}$ .

III. Si  $A$  est une algèbre unitaire, il existe sur l'espace complété une structure unique d'espace de Ambrose  $H$  telle que  $A$  soit une algèbre unitaire sous-jacente à  $H$ .

IV. Tout espace de Ambrose est un «  $H$ -system ».

V. Soit  $G$  un groupe localement compact unimodulaire. L'espace  $L^2$  des fonctions de carré sommable par rapport à la mesure de Haar est un espace de Ambrose, si on le munit de l'involution  $f(x) \rightarrow \bar{f}(x^{-1})$  et de la multiplication  $f, g \rightarrow f \star g$  (produit de composition) définie si  $f \star g \in L^2$ .

**THÉORIE DES FONCTIONS.** — *Sur la sommation des séries divergentes et les théorèmes taubériens.* Note (\*) de M. MARC ZAMANSKY, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Pour une série  $\Sigma u_k [u_k = o(1)]$ , toute fonction sommatoire  $g(u)$  définie par un polynôme entier en  $u$  constitue un procédé de sommation équivalent du point de vue de la convergence à la moyenne de Cesaro  $(C, m)$ ,  $m$  étant l'ordre du zéro  $u = 1$ . Premières généralisations.

Voici le théorème qui fait l'objet de cette Note (\*).

$\Sigma u_k$  étant une série donnée  $[u_k = o(1)]$ ,  $g(u)$  un polynôme entier en  $u$  dont on considère les valeurs pour  $0 \leq u \leq 1$ , admettant  $u = 1$  pour zéro d'ordre  $m \geq 0$ , la condition nécessaire et suffisante pour que le procédé  $(g)$  appliqué à  $\Sigma u_k$ , converge, est que la moyenne de Cesaro  $(C, m)$  converge.

Soit  $g(u) = a_0 + a_1 u + \dots + a_p u^p$ . On a vu que si  $(C, m)$  converge et si  $u = 1$  est zéro d'ordre  $m$  de  $g$ ,  $g$  converge.

Le principe de la démonstration de la propriété réciproque consiste à transformer  $g$  en un polynôme simple :  $(1-u)^p$  ou 1, au moyen des fonctions

(\*) Séance du 22 octobre 1951.

(1) Voir Note précédente pour les définitions et les notations. *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 908.



sommatoires  $G_z(g, u)$ . Nous supposons  $g(1) \neq 0$ , c'est-à-dire  $m = 0$ . Les autres cas ( $m > 0$ ) s'en déduisent facilement.

Soit  $h(z_1, z_2, \dots, z_p, u)$  le polynôme entier obtenu en itérant  $p$  fois l'opération  $H(u) - uz H'(u)$ , où  $H_0(u) = (1-u)^p$  et où  $z$  prend les valeurs  $z_1, z_2, \dots, z_p$  (réelles ou complexes).

On montre alors que tout polynôme  $g(u)$  peut se mettre sous la forme  $h(z_1, \dots, z_p, u)$ ; les  $z_k$  sont déterminés de manière unique par le système

$$\prod_{k=1}^p (1 - qz_k) = \frac{(-1)^q a_q}{C_p^q} \quad (q = 1, 2, \dots, p),$$

sont non nuls, ni égaux à un entier  $> 0, \leq p$ .

On trouve alors que

$$G_{\frac{1}{z_1}, \frac{1}{z_2}, \dots, \frac{1}{z_p}} [h(z_1, \dots, z_p, u), u] \equiv (1-u)^p.$$

La convergence de  $g(g(1) \neq 0)$  entraîne alors celle de  $(C, p)$  et de proche en proche, on en déduit que le procédé (1) converge. Donc *si  $g$  converge et si  $g(1) \neq 0$ ,  $\Sigma u_k$  converge.*

Une autre méthode consiste à transformer  $g(u)$  en une constante. On détermine les nombres réels ou complexes  $\zeta_1, \dots, \zeta_p$  et les paramètres réels ou complexes  $\lambda_1, \dots, \lambda_p$  tels que

$$g_p(u) = g(u) + \sum_{k=1}^p \lambda_k G_{\zeta_k}(g, u) \\ + \sum_k \sum_i \lambda_k \lambda_i G_{\zeta_k, \zeta_i}(g, u) + \dots + \lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_p G_{\zeta_1, \dots, \zeta_p}(g, u) = \text{const.}$$

On constate que  $\zeta_k = (1/z_k)$  (les  $z_k$  sont les nombres déterminés dans la première méthode), que  $\lambda_k = (k/z_k) - 1$ , que les  $\zeta_k$  sont les zéros de

$$\sum_{q=0}^p \frac{a_q}{q - \zeta} = 0 \quad (a_0 + \dots + a_p \neq 0).$$

On trouve alors que  $g_p(u) = g(1)$ .

*Remarques.* — 1° On voit immédiatement que  $\mu_1, \dots, \mu_p$  étant des paramètres convenables,

$$g + \sum_{k=1}^p \mu_k G_{\zeta_k}(g) = g(1).$$

2° Ces méthodes reviennent à construire une fonction  $\gamma(u)$  continue pour  $0 < u \leq 1$  telle que  $G_\gamma(g, u) = g(1)$ .  $g(u)$  étant réel, on voit facilement que  $\gamma(u)$  est réelle;



3° L'emploi de ces opérateurs  $G_x(g)$  permet de démontrer le théorème d'équivalence lorsque  $g = \Sigma a_q u^{\alpha_q}$  ( $\alpha_q > 0$  non entier) ou lorsque  $g = P + \log_v u Q$ .  $P$  et  $Q$  étant des polynômes entiers,  $\log_v u$  étant le  $v^{\text{ième}}$  logarithme itéré. La seule hypothèse est l'ordre du zéro  $u = 1$ .

4° L'hypothèse de la continuité de  $g'$  pour  $0 < u \leq 1$  est importante lorsqu'il s'agit de passer au cas général. On peut en effet construire une fonction sommatoire  $g(u)$ , nulle pour  $1/2 \leq u \leq 1$ , continue pour  $0 \leq u \leq 1$ , à variation bornée, à dérivée première non continue et qui constitue un procédé ( $g$ ) équivalent à  $(C, 1)$  bien que  $u = 1$ , soit zéro de tout ordre;

5° Les résultats que nous avons obtenus dans l'étude de la saturation des procédés de sommation des séries de Fourier, montrent que dans ce phénomène un rôle important est dévolu à l'ordre du zéro  $u = 0$  pour  $g(u) - g(0)$ . On voit apparaître le résultat général sur lequel nous reviendrons en toute rigueur : *le comportement de  $g$  au point  $u = 1$  règle la convergence, le comportement de  $g$  aux points  $u = 0$  et  $u = 1$  règle l'approximation et la saturation.*

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la convergence d'interpolations linéaires.*

III. *Fonctions continues.* Note (\*) de M. ISTVÁN SÁNDOR GÁL, présentée par M. Arnaud Denjoy.

L'objet de la présente Note est analogue à celui de notre Note précédente : Nous allons examiner les interpolations linéaires qui sont convergentes sur un sous-ensemble donné du domaine de définition. Nous donnons un critérium nécessaire et suffisant pour qu'une interpolation ait cette propriété.

Dans une Note précédente <sup>(1)</sup> nous avons donné un critère nécessaire et suffisant pour qu'une interpolation généralisée soit convergente en certains points donnés à l'avance si la fonction  $f(x)$  pour laquelle on l'utilise est bornée partout et continue dans ces points fixés. Quand on considère le problème analogue dans le cas où la fonction  $f(x)$  est supposée continue partout, il est naturel de se restreindre à un domaine de définition compact. Donc on a la définition :

*Soit  $K$  un ensemble compact arbitraire du plan complexe. Soient donné deux suites doubles  $\{z_k^{(n)}\}$  et  $\{\omega_k^{(n)}(z)\}$ ;  $k = 1, 2, \dots, k_n$ ;  $n = 1, 2, \dots$ , telles que  $z_k^{(n)} \in K$ ,  $z_{k_1}^{(n)} \neq z_{k_2}^{(n)}$  pour  $k_1 \neq k_2$ ,  $\omega_k^{(n)}(z) = \omega_k^{(n)}(x, y)$  étant des fonctions complexes arbitraires. On appelle alors la suite*

$$A^{(n)}(f; z) = \sum_{k=1}^{k_n} f[z_k^{(n)}] \omega_k^{(n)}(z),$$

(\*) Séance du 22 octobre 1951.

(1) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 347.



*l'interpolation linéaire attachée aux points fondamentaux  $z_k^{(n)}$  et aux fonctions fondamentales  $\omega_k^{(n)}(z)$ .*

Pour mieux expliquer nos résultats, définissons encore une classe de ces interpolations linéaires de la manière suivante <sup>(2)</sup> :

DÉFINITION. — Soit donné un sous-ensemble  $S$  fermé et situé dans le domaine de définition  $K$ . L'interpolation  $A^{(n)}(f; z)$  appartient à la classe  $A(S)$  si  $A^{(n)}(f; z) \rightarrow f(z)$  uniformément dans  $z$  pour chaque  $z \in S$ , la fonction complexe  $f(z)$  étant continue sur  $K$ .

Il est évident que dans ce cas nous obtenons des conditions plus larges que celles de la Note précédente. En effet les deux premières hypothèses sont les mêmes et la troisième devient moins restrictive. Cela concerne la fonction définie ci-dessous :

Étant donné  $\mu > 0$  et  $z \in K$ , considérons une suite de sous-ensembles  $I_\nu \subset K$  ( $\nu = 0, 1, \dots$ ) ayant les propriétés suivantes :  $z \in I_0$ ;  $\bar{I}_{\nu_1} \cap \bar{I}_{\nu_2} = \emptyset$  et  $\bigcup_{\nu \geq 0} I_\nu = K$ ; le diamètre de  $I_\nu$  ( $\nu = 0, 1, \dots$ ) ne surpasse pas  $\mu$ . Soit  $J(\mu)$  la famille de tous les systèmes de sous-ensembles  $\{I_\nu\}$  satisfaisant à ces conditions. Posons

$$W(n, z; \mu) = \inf_{\{I_\nu\} \in J(\mu)} \left[ \sum_{\nu \geq 1} \left| \sum_{z_k^{(n)} \in I_\nu} \omega_k^{(n)}(z) \right| \right].$$

A partir de ces définitions on peut montrer :

THÉORÈME. — Pour que l'interpolation  $A^{(n)}(f; z)$  appartienne à la classe  $A(S)$  les conditions suivantes sont nécessaires et suffisantes :

- (I)  $\sum_{k=1}^{k_n} \omega_k^{(n)}(z) \rightarrow 1$  uniformément sur  $S$ ;
- (II)  $\sum_{k=1}^{k_n} |\omega_k^{(n)}(z)| \leq H < +\infty$  ( $H$  indépendant de  $z \in S$  et de  $n$ );
- (III)  $W(n, z; \mu) \rightarrow 0$  uniformément sur  $S$

pour chaque  $\mu > 0$  donné à l'avance.

Il est évident que l'hypothèse (III) est plus large que l'hypothèse analogue de la Note précédente qui s'énonçait :

$$\sum_{|z_k^{(n)} - z| > \mu} |\omega_k^{(n)}(z)| \rightarrow 0 \text{ uniformément sur } S$$

pour tout  $\mu > 0$  donné. Il est facile de construire des systèmes d'interpolations

(2) L'ensemble  $S$  correspond à l'ensemble  $K_c$  de la Note précédente. Il faut remarquer que les notations infortunées  $K_c$  et  $K'_c$  ont causé deux fautes d'impression; donc à la fin de la définition (p. 349) il faut lire comme suit : ... pour tout  $C \subset S$  fermé  $A^{(n)}(f, z) \rightarrow f(z)$  uniformément sur  $C$ , pourvu que  $f(z)$  soit borné sur  $K$  et continu sur  $C$ .



où cette dernière condition n'est pas satisfaite mais où les hypothèses (I), (II) et (III) sont valables. Telle est par exemple une simple modification du processus de S. Bernstein : posons  $K = S = [0, 1]$  et choisissons  $x_k^{(n)} = k/n$  ( $k = 0, 1, \dots, n$ ) et

$$\omega_k^{(n)}(x) = \binom{n}{k} x^k (1-x)^{n-k} \frac{x+1}{n}.$$

C'est une interpolation qui converge pour tout  $f(x)$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) continue, mais on peut trouver pour chaque  $x \in [0, 1]$  une fonction bornée continue au point  $x$ , pour laquelle l'interpolation diverge.

On peut considérer les problèmes analogues dans le cas où la convergence  $A^n(f; z) \rightarrow f(z)$  n'est pas supposée uniforme dans  $S$ . On voit immédiatement que la solution de cette question est contenue dans le résultat ci-dessus, car notre théorème est encore vrai si l'ensemble  $S$  se réduit à un seul point  $z \in K$ .

Notons de plus que notre méthode de démonstration permet de considérer des domaines de définitions beaucoup plus généraux que des sous-ensembles compacts du plan complexe. Par exemple la même démonstration fournit notre théorème ci-dessus également si  $K$  est un sous-ensemble arbitraire compact de n'importe quel espace euclidien de dimension finie. Nous nous sommes borné à l'étude précédente parce que nous nous proposons d'examiner les problèmes similaires pour des fonctions  $f(x)$  moins générales, et de nous restreindre plus tard aux fonctions fondamentales d'un genre particulier (par exemple l'interpolation par polynômes).

Nous pensons pour ce dernier problème que notre condition (III) sera plus facile à appliquer dans une autre forme

$$(III \text{ bis}) \quad \sum_{k=1}^{k_n} (x_k^{(n)})^u (y_k^{(n)})^v \omega_k^{(n)}(z) \rightarrow x^u y^v$$

uniformément sur  $S$  pour tout  $u, v = 0, 1, \dots$  où  $x_k^{(n)} + iy_k^{(n)} = z_k^{(n)}$ . On peut facilement obtenir cette condition à partir des résultats récemment publiés par M. J. Favard<sup>(3)</sup>.

#### ÉLASTICITÉ. — Sur la réactivité des solides.

Note (\*) de M. **JEAN MANDEL**, présentée par M. Albert Caquot.

Nous étudions ici les déformations dans le temps d'un solide visco-élastique, en admettant que les contraintes  $t_{ij}$  soient fonctions linéaires des déformations  $g_{ij}$  et des vitesses de déformation  $\dot{g}_{ij}$ ,

$$(I) \quad t_{ij} = (\lambda\theta + \lambda'\dot{\theta})\delta_{ij} + 2\mu g_{ij} + 2\mu'\dot{g}_{ij}.$$

(3) *Annali di Matematica*, 4<sup>e</sup> série, 29, 1949, p. 259.

(\*) Séance du 22 octobre 1951.



$\theta$  : dilatation cubique,  $\dot{\theta}$  : vitesse de dilatation cubique,  $\delta_{ij}$  : tenseur unitaire.

Les équations de l'équilibre (forces d'inertie négligées) s'écrivent :

$$(2) \quad (\lambda + \mu) \frac{\partial \theta}{\partial x_i} + \mu \Delta u_i + (\lambda' + \mu') \frac{\partial \dot{\theta}}{\partial x_i} + \mu' \Delta \dot{u}_i + \rho X_i = 0 \quad (i = 1, 2, 3).$$

Elles déterminent les trois fonctions  $u_i(x_1, x_2, x_3, t)$ , composantes du déplacement, lorsqu'on leur adjoint : *a.* les conditions au contour; *b.* les conditions initiales (déplacements initiaux). Le caractère linéaire des équations permet d'en superposer les solutions.

Supposons les forces ou déplacements imposés invariables. Considérons :

1° Une solution  $u_i^*(x_1, x_2, x_3)$ , indépendante de  $t$ , satisfaisant pleinement aux équations (2) et aux conditions *a.*

2° Des solutions de la forme  $u_i(x_1, x_2, x_3)e^{-\alpha t}$  satisfaisant aux équations (2) et aux conditions (*a*) rendues homogènes. Les équations (2) prennent la forme

$$(3) \quad (\lambda^+ + \mu^+) \frac{\partial \theta}{\partial x_i} + \mu^+ \Delta u_i = 0$$

en posant

$$\lambda^+ = \lambda - \alpha \lambda', \quad \mu^+ = \mu - \alpha \mu'.$$

E. et F. Cosserat ont montré (1) que ces équations et conditions homogènes n'ont de solution différente de zéro que pour certaines valeurs réelles non positives du rapport  $\mu^+ : k^+$  en posant  $k^+ = 3\lambda^+ + 2\mu^+$ . Ces valeurs constituent un spectre discontinu si le domaine étudié *D* est fini. Les valeurs correspondantes de  $\alpha$  se répartissent dans l'intervalle  $\mu/\mu', (3\lambda + 2\mu)/(3\lambda' + 2\mu') = k/k'$ . Pour deux valeurs propres différentes  $\alpha_p, \alpha_q$ , on a

$$(4) \quad \int_D \theta_{(p)} \theta_{(q)} d\tau = 0 \quad (d\tau = \text{élément de volume}).$$

$\mu^+ : k^+ = 0$  (ou  $\alpha = \mu/\mu'$ ) est une valeur propre remarquable, pour laquelle les fonctions  $u_i$  sont indéterminées, astreintes seulement à s'annuler sur les portions du contour où sont donnés les déplacements, et à fournir une dilatation cubique nulle.

Formons alors la solution

$$(5) \quad u_i = u_i^\infty - v_i e^{-\frac{\mu}{\mu'} t} - \sum_p A_p u_{i(p)} e^{-\alpha_p t},$$

où nous avons mis en évidence les fonctions indéterminées  $v_i$  correspondant à  $\mu^+ = 0$ .

Cette solution satisfait aux équations (2) et aux conditions (*a*). Pour qu'elle satisfasse aux conditions initiales, nous déterminons :

(1) *Comptes rendus*, 126, 1898, p. 1089; 127, 1898, p. 315; 133, 1901, p. 145, 271, 326, 361, 382.



1° les  $A_p$  de manière que la dilatation cubique initiale ait la valeur imposée

$$\theta^0 = \theta^\infty - \sum_p A_p \theta_{(p)},$$

d'où par (4)

$$A_p = \int_0 (\theta^\infty - \theta^0) \theta_{(p)} d\tau : \int_0 \theta_{(p)}^2 d\tau;$$

2° les fonctions  $v_i$  (satisfaisant bien aux conditions qui leur sont imposées) par les valeurs données des déplacements initiaux  $u_i^0$

$$v_i = u_i^\infty - u_i^0 - \sum_p A_p u_{i(p)}.$$

Les durées  $\tau_0 = \mu/\mu'$ , ...,  $\tau_p = 1/\alpha_p$ , ... sont les durées de relaxation. Si  $\mu'/\mu < k'/k$  la plus petite est  $\tau_0$ , la plus grande est  $k'/k$ , valeur pour laquelle il n'y a pas de distorsion, ou une valeur voisine de  $k'/k$ . On observera au début une déformation sans changement de volume, à la fin une déformation sans distorsion.

Si une charge est appliquée brusquement, d'après (1), les déplacements initiaux sont nuls; vitesses et contraintes initiales sont les mêmes que déplacements et contraintes dans un corps élastique qui aurait pour coefficients de Lamé  $\lambda'$  et  $\mu'$ . La formule (5) définit l'évolution des déplacements dans le temps. De ce cas on passe à celui d'une charge  $Q$  appliquée avec la valeur  $Q_0$  à l'instant 0, mais *variable ensuite*, en superposant les effets de la charge  $Q_0$  et des charges additionnelles  $dQ$  appliquées par la suite. Comme dans le cas des sols (2), on retrouve ainsi la formule proposée par Boltzmann pour l'étude des phénomènes héréditaires. De plus, la forme de la fonction mémoire intervenant dans cette formule est précisée: c'est une somme d'exponentielles d'argument négatif  $-\alpha_p t$ .

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Application de la méthode de Lighthill à un écoulement plan supersonique.* Note (\*) de M. JEAN LEGRAS, présentée par M. Joseph Pérès.

La méthode de Lighthill et l'emploi systématique de la « première approximation modifiée » permettent le calcul d'une première approximation valable partout et, en particulier, la détermination des ondes de choc, aussi bien près que loin de l'obstacle.

1. Le potentiel d'un écoulement plan supersonique dépend d'une équation dont l'étude stricte est difficile; une méthode classique est la linéarisation,

(2) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 176.

(\*) Séance du 15 octobre 1951.



simplification qui n'est justifiée qu'au voisinage de l'obstacle et qui perd son sens loin de ce dernier.

La méthode récente de MM. Lighthill et Whitham<sup>(1)</sup> permet une étude « en première approximation » de l'écoulement loin de l'obstacle. Elle consiste essentiellement en une représentation paramétrique où les composantes de la vitesse et les variables sont représentées en fonction de variables auxiliaires par des développements en série, limités en fait aux premiers termes. Cette représentation permet l'étude loin de l'obstacle, mais ne permet pas d'écrire les conditions aux limites sur l'obstacle. Il faut alors introduire la notion de « première approximation modifiée », notion latente dans les travaux de Lighthill et de Whitham, et que nous développerons systématiquement : elle consiste à choisir la représentation paramétrique précédente de façon que les formules obtenues soient valables aussi bien près que loin de l'obstacle.

2. Prenons  $Ox$  parallèle à la vitesse de l'écoulement à l'infini (vitesse que nous supposons égale à 1) et introduisons les axes auxiliaires  $Ox'$  et  $Oy'$  parallèles respectivement aux lignes de Mach. Les composantes  $u$  et  $v$  de la vitesse de perturbation sont solutions du système

$$(1) \quad u'_v = v'_x, \quad Eu'_x - 2Fu'_v + Gv'_v = 0;$$

$E$ ,  $F$  et  $G$  sont des expressions connues des fonctions inconnues  $u$  et  $v$ . Introduisons une variable auxiliaire  $\xi$  et cherchons une solution de la forme

$$(2) \quad \begin{cases} u = a(\xi) + \frac{c(\xi)}{\eta} + \dots, & v = b(\xi) + \frac{d(\xi)}{\eta} + \dots, \\ x - \beta y = x' = \xi + \eta f(\xi) + o\left(\frac{1}{\eta}\right), & x + \beta y = y' = \eta. \end{cases}$$

En portant ces expressions dans le système (1) et en identifiant à zéro les coefficients des puissances successives de  $1/\eta$ , il est facile de vérifier que les trois fonctions inconnues  $a$ ,  $b$  et  $f$  sont liées par deux conditions que nous écrirons

$$(3) \quad A(a, b, f) = 0, \quad B(a, b, f) = 0.$$

Ces relations ne sont guère maniables et nous nous contenterons de résoudre le système (3) lorsque la vitesse de perturbation est petite; d'une façon plus précise nous considérons  $a$ ,  $b$  et  $f$  comme des infiniment petits du premier ordre et nous négligerons tous les termes d'ordre supérieur à un. Un calcul élémentaire montre alors que

$$b(\xi) = -\beta a(\xi), \quad f = Fa(\xi), \quad \text{où } F = (\gamma + 1) \frac{M^2 \beta^{-2}}{4}.$$

(1) M. J. LIGHTHILL, *Philosophical Magazine*, 7<sup>e</sup> série, 11, 1949, p. 1202; G. B. WHITHAM, *Proceedings of the Royal Society*, 201, 1950.



## 3. Ne gardons des formules (2) que le système

$$(4) \quad \begin{cases} u = a(\xi), & v = -\beta a(\xi), \\ x - \beta y = \xi + \eta F a(\xi), & x + \beta y = \eta, \end{cases}$$

obtenu en négligeant soit des termes qui tendent vers 0 avec  $1/\eta$ , soit des termes d'ordre supérieur ou égal à deux. Nous pouvons donc regarder les formules (4) comme définissant une « première approximation » valable à l'infini.

Lorsque  $\eta$  est fini, la solution définie par les équations (4) ne diffère de la solution linéarisée  $u = a(x')$ ,  $v = -\beta a(x')$  que par des termes en  $\eta F a a'$ , infiniment petits du second ordre tant que  $\eta$  reste fini. La solution définie sous forme paramétrique par les expressions (4) est donc une première approximation valable aussi bien pour  $\eta$  fini que pour  $\eta$  infini : c'est la première approximation modifiée, valable partout. Elle permet d'écrire les conditions aux limites sur l'obstacle, ce qui détermine la fonction  $a(\xi)$ , puis d'étudier l'écoulement dans tout le plan.

4. Comme application étudions les ondes de choc dans un écoulement autour d'un profil, défini par la loi de pentes  $g(x)$  (nous ne nous occupons que de la région  $y > 0$ ). On a alors  $a(\xi) = -\beta^{-1} g(\xi)$ . Nous déterminons l'onde de choc en écrivant les deux conditions de Hugoniot-Rankine; la première est automatiquement satisfaite, il reste à écrire la seconde  $\Delta q_n = [2/(\gamma + 1)](a^2/q_n - q_n)$ . Soit  $\alpha$  l'angle polaire de la tangente à l'onde de choc, cette condition devient en négligeant les infiniment petits du second ordre,  $\beta \tan \alpha = 1 - F a(\xi)$ , ce qui définit l'onde de choc par le système différentiel

$$\frac{dx'}{dy'} = \frac{1}{2} F a(\xi), \quad x' = \xi + F \eta a(\xi), \quad y' = \eta.$$

Lorsque  $y'$  est grand, nous pouvons prendre  $x' = \eta F a(\xi)$ ,  $y' = \eta$  et l'équation différentielle s'intègre en  $x' = C \sqrt{y'}$ ; loin du profil les ondes de choc ont l'allure de paraboles admettant les lignes de Mach comme diamètres conjugués.

Il est facile d'obtenir une représentation paramétrique des ondes de choc, définies par

$$x - \beta y = x' = \xi - 2 \frac{\int g_1(\xi) d\xi}{g_1(\xi)}, \quad x + \beta y = y' = -\frac{2}{F} \frac{\int g_1(\xi) d\xi}{g_1^2(\xi)}.$$

On obtient des formules analogues pour le choc arrière.

Dans le cas d'un profil parabolique [ $g(x) = e(x^2 - 1)$ ] les ondes de choc avant et arrière font partie d'une famille de paraboles homothétiques d'équations

$$x' = C' \sqrt{y' - K}, \quad \text{où} \quad K = -\frac{4\beta^3}{e(\gamma + 1)M^4}.$$

Elles admettent les lignes de Mach comme diamètres conjugués. Les carac-



téristiques, où  $u$  et  $v$  sont constantes, sont les lignes  $\xi = \text{const.}$  C'est un faisceau linéaire de droites ayant son sommet au centre d'homothétie des paraboles ( $x' = 0$ ;  $y' = K$ ).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Solutions générales des équations de l'électrostatique et de la magnétostatique.* Note de M. ÉMILE DURAND, présentée par M. Louis de Broglie.

Ces solutions se déduisent immédiatement d'une identité qui est l'analogue pour les vecteurs, de l'identité scalaire de Green. Stratton <sup>(1)</sup> a donné une telle identité mais sous une forme qui nous paraît insuffisante car elle exige encore de laborieux calculs quand on veut l'appliquer au vecteur potentiel  $\vec{A}$  et aux vecteurs de champ  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$ . Il nous paraît préférable de donner une identité plus développée en dehors de toute considération électrique ou magnétique. Pour cela nous partirons de l'identité

$$(1) \quad \overrightarrow{\text{grad}}(\vec{A} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} a) = (\vec{A} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \cdot \overrightarrow{\text{grad}} a + (\overrightarrow{\text{grad}} a \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \cdot \vec{A} + [\overrightarrow{\text{grad}} a \times \text{rot} \vec{A}],$$

où  $a$  est un scalaire de la forme  $a = f(x_u - x'_u)$  avec  $u = 1, 2, 3$  et  $\vec{A}$  un vecteur quelconque fonction des coordonnées  $x_u$ . Dans (1) les gradients sont pris par rapport aux coordonnées  $x_u$ . En intégrant (1) dans un volume  $v$  limité par une surface fermée  $S$  il vient

$$(2) \quad \int_S \vec{n} \cdot (\vec{A} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} a) ds = \int_v \{ (\vec{A} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \cdot \overrightarrow{\text{grad}} a + (\overrightarrow{\text{grad}} a \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \cdot \vec{A} + [\overrightarrow{\text{grad}} a \times \text{rot} \vec{A}] \} dv,$$

$\vec{n}$  désignant le vecteur unitaire de la normale extérieure à la surface  $S$ .

Examinons le premier terme de l'intégrale de volume. En désignant par des opérateurs primés les dérivations par rapport aux variables  $x'_u$ , en notant que l'on a  $\partial_u a = -\partial'_u a$  et que le vecteur  $\vec{A}$  ne dépend pas des coordonnées  $x'_u$ , mais seulement des coordonnées  $x_u$ , on peut écrire successivement

$$(3) \quad \begin{aligned} \int_v (\vec{A} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \cdot \overrightarrow{\text{grad}} a dv &= -\overrightarrow{\text{grad}}' \int_v (\vec{A} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} a) dv \\ &= -\overrightarrow{\text{grad}}' \int_v \{ \text{div}(a\vec{A}) - a \text{div} \vec{A} \} dv \\ &= \int_S (\vec{n} \cdot \vec{A}) \cdot \overrightarrow{\text{grad}} a dS - \int_v \overrightarrow{\text{grad}} a \cdot \text{div} \vec{A} dv. \end{aligned}$$

(1) *Electromagnetic Theory*, p. 250 (Mc Graw-Hill, 1941).



Transformons par un calcul analogue le deuxième terme de l'intégrale de volume; on trouve

$$(4) \quad \int_v (\overrightarrow{\text{grad}} a, \overrightarrow{\text{grad}}) \cdot \vec{A} dv = \int_s \vec{A} \cdot (\vec{n}, \overrightarrow{\text{grad}} a) ds - \int_v \vec{A} \Delta a dv.$$

En portant les expressions (3) et (4) dans (2) on obtient

$$\begin{aligned} & - \int_s \left\{ (\vec{n}, \vec{A}), \overrightarrow{\text{grad}} a + \left[ [\vec{n} \times \vec{A}] \times \overrightarrow{\text{grad}} a \right] \right\} dS \\ & = \int_v \left\{ [\overrightarrow{\text{grad}} a \times \text{rot} \vec{A}] - \overrightarrow{\text{grad}} a \cdot \text{div} \vec{A} - \vec{A} \Delta a \right\} dv. \end{aligned}$$

Si l'on choisit pour  $a$  la fonction

$$a = r^{-1} = [(x_1 - x'_1)^2 + (x_2 - x'_2)^2 + (x_3 - x'_3)^2]^{-\frac{1}{2}},$$

on sait que l'on a

$$\int_v \vec{A}(x_1 x_2 x_3) \Delta \left( \frac{1}{r} \right) dv = -4\pi \vec{A}(x'_1 x'_2 x'_3) \text{ ou zéro.}$$

suivant que le point  $P(x'_1, x'_2, x'_3)$  est à l'intérieur ou à l'extérieur de la surface  $S$ .  
D'où

$$(5) \quad 4\pi \vec{A}(x'_1 x'_2 x'_3) \text{ ou zéro} = \int_v \left\{ [\text{rot} \vec{A} \times \overrightarrow{\text{grad}} \left( \frac{1}{r} \right)] + \overrightarrow{\text{grad}} \left( \frac{1}{r} \right) \cdot \text{div} \vec{A} \right\} dv \\ - \int_s \left\{ (\vec{n}, \vec{A}), \overrightarrow{\text{grad}} \left( \frac{1}{r} \right) + \left[ [\vec{n} \times \vec{A}] \times \overrightarrow{\text{grad}} \left( \frac{1}{r} \right) \right] \right\} dS.$$

C'est l'identité cherchée. Elle peut se mettre sous une autre forme qui est parfois commode en utilisant l'identité

$$\text{rot}(a \text{ rot} \vec{A}) = a \text{ rot rot} \vec{A} - [\text{rot} \vec{A} \times \overrightarrow{\text{grad}} a].$$

On obtient alors

$$(6) \quad 4\pi \vec{A}(x'_1 x'_2 x'_3) \text{ ou zéro} \\ \equiv \int_v \left\{ \frac{1}{r} \text{ rot rot} \vec{A} + \overrightarrow{\text{grad}} \left( \frac{1}{r} \right) \cdot \text{div} \vec{A} \right\} \\ - \int_s \left\{ [\vec{n} \times \text{rot} \vec{A}] \frac{1}{r} + (\vec{n}, \vec{A}), \overrightarrow{\text{grad}} \left( \frac{1}{r} \right) + \left[ [\vec{n} \times \vec{A}] \times \overrightarrow{\text{grad}} \frac{1}{r} \right] \right\} dS.$$

Passons maintenant aux applications des identités (5) et (6) en électrostatique ou en magnétostatique. En électrostatique on a le vecteur  $\vec{E}$  qui, dans les milieux où  $\varepsilon$  est constant, obéit aux équations  $\text{div} \vec{E} = \rho/\varepsilon$  et  $\text{rot} \vec{E} = 0$ . En portant ces expressions dans (5), on obtient l'expression bien connue

$$(7) \quad \vec{E}(x'_1 x'_2 x'_3) = \frac{1}{4\pi\varepsilon} \int_v \overrightarrow{\text{grad}} \left( \frac{1}{r} \right) \rho dv \\ - \frac{1}{4\pi} \int_s \left\{ (\vec{n}, \vec{E}), \overrightarrow{\text{grad}} \frac{1}{r} + \left[ [\vec{n} \times \vec{E}] \times \overrightarrow{\text{grad}} \left( \frac{1}{r} \right) \right] \right\} ds.$$



En magnétostatique on a le vecteur  $\vec{H}$  qui obéit aux équations  $\text{rot } \vec{H} = \vec{i}$  et  $\text{div } H = 0$  quand la perméabilité  $\mu$  est constante. En portant ces expressions dans (5), il vient aussitôt

$$(8) \quad \vec{H}(x'_1, x'_2, x'_3) = \frac{1}{4\pi} \int_v \left[ \vec{i} \times \overrightarrow{\text{grad}} \left( \frac{1}{r} \right) \right] dv \\ - \frac{1}{4\pi} \int_s \left\{ (\vec{n}, \vec{H}) \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \frac{1}{r} + \left[ [\vec{n} \times \vec{H}] \times \overrightarrow{\text{grad}} \left( \frac{1}{r} \right) \right] \right\} ds.$$

Considérons enfin le potentiel-vecteur  $\vec{A}$  qui obéit à

$$\text{rot rot } \vec{A} = \mu \vec{i}, \quad \text{div } \vec{A} = 0.$$

En portant dans (6), on a tout de suite

$$(9) \quad \vec{A}(x'_1, x'_2, x'_3) = \frac{\mu}{4\pi} \int_v \frac{\vec{i}}{r} dv - \frac{1}{4\pi} \int_s \left[ \vec{n} \times \text{rot } \vec{A} \right] \frac{1}{r} ds \\ - \frac{1}{4\pi} \int_s \left\{ (\vec{n}, \vec{A}) \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \frac{1}{r} + \left[ [\vec{n} \times \vec{A}] \times \overrightarrow{\text{grad}} \left( \frac{1}{r} \right) \right] \right\} ds.$$

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Introduction géométrique de l'onde pilote en théorie unitaire affine*. Note de M. JEAN-PIERRE VIGIER, présentée par M. Louis de Broglie.

L'assimilation des particules ponctuelles à des singularités de l'espace-temps et de leurs champs à des perturbations de sa métrique conduit à rendre compte simplement du double aspect de la fonction d'onde dans la théorie de l'onde pilote.

Dans une Note récente <sup>(1)</sup> à propos d'un travail inédit de M. David Bohm, M. Louis de Broglie a rappelé quelques-unes des principales objections qu'on peut opposer à la théorie dite de l'« onde pilote ». Il est peut-être intéressant de signaler qu'il est possible de déduire des théorie unitaires une réinterprétation de cette théorie qui paraît de nature à échapper à la plupart de ces objections.

Dans une précédente Note <sup>(2)</sup> nous avons indiqué que les champs des particules élémentaires de spin 0 et 1/2 étant assimilés à des déformations infinitésimales élémentaires de la métrique euclidienne de l'espace temps, il était possible de les représenter par des fonctions complexes qui obéissent aux équations relativistes habituelles de la Mécanique quantique, pourvu que l'on se borne aux premiers termes du développement de la fonction d'action :

$$\mathcal{L} = 2\lambda \sqrt{-\det(g_{\mu\nu} + f_{\mu\nu})}.$$

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 641.

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1187.

Ces déformations élémentaires peuvent, à l'approximation de  $1/c^2$ , être comparées à des fluides fictifs en posant comme Einstein, avec les notations habituelles :

$$\rho v_\mu v_\nu = R_{\mu\nu} - \frac{1}{2} g_{\mu\nu} (R - 2\lambda).$$

On sait alors que les molécules fictives de ces fluides sont astreintes à suivre les géodésiques induites par ces déformations; géodésiques qui coïncident avec les lignes de courant.

Assimilons alors une particule à une déformation finie, présentant une singularité localisée dans l'espace, qui obéit naturellement aux équations complètes que l'on tire de  $\mathcal{L}^2$ , mais se confond à courte distance avec une des déformations précitées (qui constitue le champ de la particule considérée).

Comment cette singularité va-t-elle se propager si l'on suppose qu'elle se conserve au cours du temps?

Il n'est pas nécessaire de résoudre les équations complètes pour répondre.

Admettant qu'une molécule de ces fluides fictifs reste toujours extérieure à la particule on voit sans peine que cette dernière doit rester contenue à l'intérieur d'un tube d'univers sensiblement axé sur une ligne de courant. Négligeant alors ses dimensions on peut dire que la particule suit une géodésique de son propre champ, ou, ce qui revient au même, une ligne de courant du fluide fictif correspondant.

Ceci généralise au domaine microscopique le principe fondamental de la mécanique de la relativité générale. En ce sens, si l'on admet la définition précédente de la nature de la matière, on voit que l'« onde pilote » prolonge naturellement les conceptions d'Einstein.

Le calcul de ces géodésiques s'effectue alors simplement, au moins à l'approximation newtonienne. Elles sont données par le mouvement de particules de vitesse  $v = \hbar/2m \text{ grad } \theta$ , où  $\theta$  est la phase d'une fonction d'onde complexe  $\varphi = ae^{i\theta}$  obéissant à l'équation de Schrödinger, c'est-à-dire de particules qui se comportent classiquement sous l'influence d'un potentiel quantique  $\Delta a/a$  comme celles qu'ont envisagées MM. de Broglie et Bohm. Mais ici l'onde correspond à un phénomène matériel (déformation de l'espace-temps) et non à une probabilité. La position initiale de la particule dans le champ détermine entièrement son mouvement ultérieur.

Passons maintenant au point de vue statistique. Considérons un ensemble de particules sans interaction, toutes pilotées par le même champ  $\varphi$ . La particule qui se trouve en un point au temps  $t$  a pour vitesse la valeur de  $\hbar/2m \text{ grad } \theta(t)$  en ce point. La densité de répartition des particules dans l'espace suit l'équation de continuité. Or la quantité  $a^2$  suit la même équation de continuité en vertu de l'équation de Schrödinger sur  $\varphi$ . Il en résulte que la coïncidence en un temps quelconque de  $a^2$  et de la densité de probabilité suffit



à assurer leur coïncidence ultérieure et partant à justifier l'interprétation statistique de la fonction d'onde qu'on trouve dans la théorie de l'onde pilote.

On pourrait alors montrer à l'aide de considérations sur la préparation, nécessairement ergodique, des particules à l'aide de dispositifs macroscopiques, que la distribution initiale la plus probable correspondant au champ  $\varphi$  est précisément  $a^2$ .

Dans cette interprétation on considère donc deux ondes égales, dont l'une  $\varphi$  correspond à un phénomène réel, champ des particules, et l'autre  $\psi$  décrit l'évolution d'un ensemble statistique dépendant du champ précédent.

Une mesure de localisation, qui modifie  $\psi$ , détruit seulement l'ensemble statistique et ne touche pas au potentiel quantique. Le mouvement d'un corpuscule n'est plus « déterminé par l'ensemble de ses mouvements non réalisés », ce qui élimine à notre avis ce que M. de Broglie considère comme l'objection « la plus forte contre la théorie de l'onde-pilote ».

*Remarque sur la Note précédente de M. VIGIER,  
par M. LOUIS DE BROGLIE.*

La théorie de l'onde-pilote que j'avais développée en 1926-1927, s'était d'abord présentée à moi sous la forme de « l'hypothèse de la double solution ». J'admettais que l'équation d'ondes de la Mécanique ondulatoire possédait deux sortes de solutions : des solutions comportant une singularité (corpuscule) dont le mouvement était bien déterminé et des solutions continues qui étaient les fonctions d'onde  $\Psi$  habituellement envisagées. J'établissais ensuite une relation entre le mouvement des singularités et la phase de l'onde  $\Psi$  associée telle que celle-ci se trouvait représenter statistiquement le mouvement d'un ensemble de singularités. J'avais exposé en détail ce point de vue dans un article du *Journal de Physique* <sup>(3)</sup>, mais, ne parvenant pas à donner à mes idées une forme mathématique rigoureuse, je m'étais ensuite rabattu sous une forme moins hardie de la théorie de l'onde-pilote dans laquelle je considérais l'existence des corpuscules comme donnée à priori (sans plus parler de solutions à singularité) et je me contentais de déterminer le mouvement du corpuscule en fonction de la phase de la fonction  $\Psi$  associée par la relation précédemment obtenue. C'est cette forme de la théorie de l'onde-pilote que j'ai exposée au Conseil de Physique Solvay de 1927 et qui a été reprise récemment par M. Bohm : elle soulève les difficultés signalées dans ma Note récente citée plus haut par M. Vigier.

M. Vigier, guidé par ses récents travaux sur la Relativité généralisée et les théories unitaires reprend aujourd'hui la théorie de l'onde-pilote sous la forme de la double solution et pense que, sous cette forme, elle peut échapper

---

<sup>(3)</sup> *J. Phys.*, 8, 1927, p. 225.

aux objections que j'ai rappelées. En y réfléchissant, il me paraît certain que, si l'on parvenait à justifier la théorie de l'onde-pilote, ce ne pourrait être que sous sa forme primitive de la double solution de la manière indiquée par M. Vigier à la fin de sa Note. Mais la tentative de M. Vigier se heurtera certainement à beaucoup de difficultés et d'objections.

ÉLECTRICITÉ. — *Contribution à l'étude de l'émission d'ions positifs par les sels triples du type  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $4\text{SiO}_2$ .* Note (\*) de M. **GEORGES COUCHET**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Préparation d'un spodumène synthétique qui donne une forte émission d'ions positifs dès  $1100^\circ\text{C}$  et résultats préliminaires concernant la variation de l'émission ionique en fonction de la tension et de la température.

L'émission d'ions positifs alcalins par effet thermionique de silicates aluminocalcalins a été signalée depuis longtemps et Richardson (<sup>1</sup>) a montré qu'un support métallique recouvert d'une telle substance émettait des ions positifs alcalins lorsque la température était assez élevée. Les silicates naturels tels que le spodumène sont souvent utilisés comme source d'ions en spectrographie de masse, mais à la suite des travaux de Jones et Hendricks (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>) et de Blewett et Jones (<sup>4</sup>), on préfère utiliser les cristaux synthétiques qui fournissent une émission plus régulière. Ces derniers auteurs ont étudié sommairement le  $\beta$ -eucryptite correspondant à la formule  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{SiO}_2$ . Le but de la présente Note est de préciser le mode de préparation et les caractéristiques d'émission en fonction de la température et de la tension du sel triple synthétique de formule  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $4\text{SiO}_2$  qui correspond au  $\beta$  spodumène naturel.

1. *Préparation.* — Les matières utilisées pour la préparation du sel sont les suivantes :

carbonate de lithium (Fe : 0,002 % ; autres alcalins évalués en chlorures : 0,14 %);

alumine anhydre (Fe : 0,002 % ; métaux alcalins évalués en sodium : 0,25 % ; silice pure.

Les éléments précédents sont mélangés dans les proportions correspondant à la formule brute et fondus au four à induction Ribaud. Le carbonate en fusion dégage  $\text{CO}_2$  et CO qui assurent un bon brassage du mélange en fusion.

---

(\*) Séance du 22 octobre 1951.

(<sup>1</sup>) *The emission of electricity from hot bodies.*

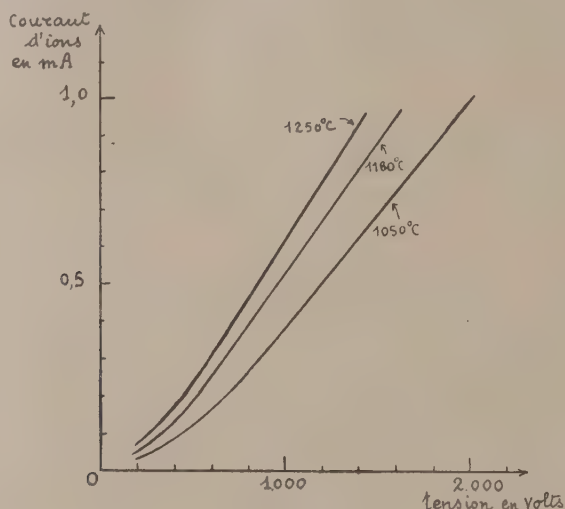
(<sup>2</sup>) *Phys. Rev.*, **44**, n° 2, 1933, p. 322.

(<sup>3</sup>) JONES, *Phys. Rev.*, **44**, n° 2, 1933 p. 707.

(<sup>4</sup>) *Phys. Rev.*, **50**, n° 2, 1936, p. 464-468.



Ne disposant pas d'un creuset de platine convenable, j'ai utilisé des creusets en terre réfractaire, en graphite pur et en alumine frittée. Dans les trois cas les résultats ont été irréguliers et les creusets se cassaient souvent au cours de la fusion. J'ai pu toutefois obtenir dans de bonnes conditions une quantité de sel suffisante pour étudier l'émission d'ions positifs. Le produit fondu était broyé et porphyrisé pour assurer son homogénéité, en recommençant cette opération trois fois. Le produit final était passé au tamis n° 250.



2. *Dispositif expérimental.* — Pour étudier l'émission j'ai utilisé une installation à vide poussé qui sera décrite ultérieurement, et en particulier une cloche à évaporation convenablement modifiée pour cette étude. La lame métallique servant d'anode et de support à la substance active est une lame de platine de 5/100 de millimètre d'épaisseur; elle est chauffée par effet Joule et sa température peut atteindre 1350°C. Une différence de potentiel continue, fournie par une alimentation stabilisée est appliquée entre la lame et l'électrode collectrice qui sert de cathode. La pression est de l'ordre de  $10^{-5}$  mm de mercure. Pour éviter un échauffement trop grand de la cloche, un cylindre de verre pyrex entoure l'anode et la cathode; un réflecteur est situé au-dessous de l'anode. La distance anode-cathode est de 3 cm.

3. *Dépôt du sel triple sur la lame support.* — J'ai obtenu des résultats sensiblement équivalents en utilisant différentes méthodes pour déposer le sel actif sur la lame; application au pinceau, pulvérisation et cataphorèse. Ce dernier procédé donne cependant des dépôts difficilement reproductibles. Les courbes d'émission représentées par la figure sont relatives à un dépôt obtenu par pulvérisation.

4. *Résultats concernant l'émission thermionique.* — Les courbes de la figure résument les résultats obtenus pour l'émission du sel  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $4\text{SiO}_2$ .

déposé sur platine. La tension appliquée entre anode et cathode a varié de 200 à 2000 V et les caractéristiques d'émission ont été tracées pour trois températures différentes de l'anode : 1050, 1180 et 1250° C repérées au pyromètre Ribaud. La détermination des températures vraies nécessiterait la connaissance du pouvoir émissif du sel utilisé comme source. Dans ces premières expériences le courant ionique se trouve limité par la charge d'espace; la variation avec la température provient d'effet de bout que nous nous proposons d'éliminer dans une prochaine série d'expériences entreprises en vue de déterminer le seuil de saturation.

**MAGNÉTISME.** — *Sur l'étude de la résonance ferromagnétique à l'aide du diagramme de la perméabilité complexe.* Note de M. **BERNARD PISTOULET**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'étude de la résonance ferromagnétique a fait l'objet, au cours des dernières années, d'un grand nombre de recherches. Le but de cette Note est de montrer que la considération du diagramme de la perméabilité complexe permet de discuter la pureté du phénomène de résonance observé aux ondes centimétriques.

L'équation classique du mouvement écrite pour l'unité de volume de substance ferromagnétique soumise à un champ magnétique effectif  $\vec{H}$  est d'après C. Kittel

$$(1) \quad \frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{H} - \lambda \left[ \frac{(\vec{H}\vec{M})\vec{M}}{M^2} - \vec{H} \right],$$

où  $\vec{M}$  représente l'aimantation de la substance,  $\gamma$  le rapport gyromagnétique,  $\lambda$  la fréquence de relaxation.

Si l'on considère une sphère soumise à un champ magnétique de faible intensité  $h_x e^{j\omega t}$  dirigé suivant l'axe  $x$  et à un champ magnétique constant intense  $H_z$  appliqué suivant l'axe  $z$ , la susceptibilité magnétique  $\chi_x = M_x/h_x$  de la sphère est

$$(2) \quad \chi_x = \chi_0 \frac{\gamma^2 M_s^2 + \lambda^2 + j\omega\lambda\chi_0}{\gamma^2 M_s^2 + \lambda^2 - \omega^2\chi_0^2 + 2j\omega\lambda\chi_0}, \quad \text{où} \quad \chi_0 = \frac{H_x}{H_z} \cong \frac{M_s}{H_z},$$

$M_s$  étant l'aimantation à saturation de la substance.

Pour étudier les variations, en fonction de  $\gamma_0$ , c'est-à-dire de  $H_z$  de la perméabilité  $\mu = \mu_1 - j\mu_2 = 1 + 4\pi\chi_x$  posons

$$\lambda_1 = \frac{\lambda}{\sqrt{\gamma^2 M_s^2 + \lambda^2}}, \quad K = \frac{\omega \sqrt{1 - \lambda_1^2}}{4\pi \sqrt{\gamma^2 M_s^2 + \lambda^2}}$$

et faisons les changements de variables

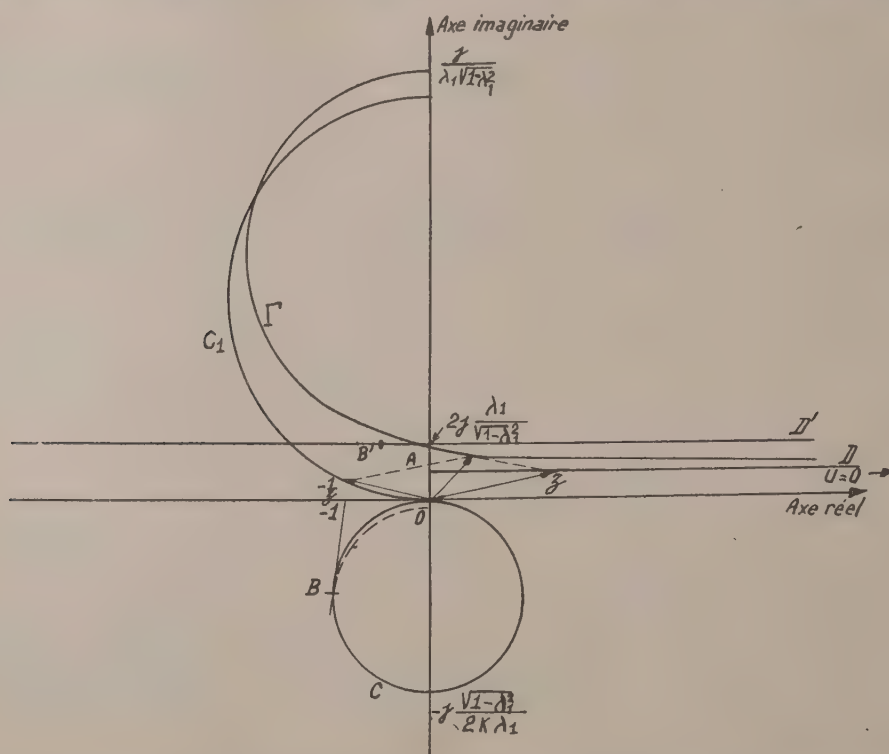
$$u = \frac{\omega\gamma_0}{\sqrt{\gamma^2 M_s^2 + \lambda^2}}, \quad z = \frac{1 - j\lambda_1 u}{u \sqrt{1 - \lambda_1^2}}.$$



La relation (2) donne alors

$$(3) \quad \frac{1}{\mu - 1} = \frac{1}{4\pi'_{\text{c.v}}} = K \left( z - \frac{1}{z} \right).$$

Le point d'affixe  $z$  décrit dans le plan complexe la demi-droite AD (*figure*) parallèle à l'axe réel, et qui coupe l'axe imaginaire au point d'affixe  $j(\lambda_1/\sqrt{1-\lambda_1^2})$ . La transformée de AD dans une inversion de centre O et de puissance  $-1$  est le demi-cercle  $C_1$ , et le point d'affixe  $z - 1/z$  décrit la courbe  $\Gamma$  qui coupe l'axe imaginaire au point d'affixe  $j(2\lambda_1/\sqrt{1-\lambda_1^2})$ . La courbe  $\Gamma'$  représentant la variation de  $1/(\mu - 1)$  se déduit de  $\Gamma$  par une homothétie de centre O et de rapport  $k$ .



Pour des valeurs de  $\lambda_1$  très petites devant l'unité les courbes transformées par une inversion de centre O et de puissance 1 de  $\Gamma'$  et de la droite  $D'$  parallèle à l'axe réel et coupant l'axe imaginaire au point d'affixe  $j(2k\lambda_1/\sqrt{1-\lambda_1^2})$  sont très voisines. Elles ont en commun l'origine et le point d'affixe  $-j(\sqrt{1-\lambda_1^2}/2k\lambda_1)$ ; mais alors que l'inverse de  $D'$  est le cercle C, l'inverse L de  $\Gamma'$  n'est pas une courbe fermée, et elle coupe l'axe imaginaire en un troisième point d'affixe  $-j(\lambda_1\sqrt{1-\lambda_1^2}/k)$ . Ce point étant très voisin de l'origine [d'après les valeurs de  $\lambda$ ,  $\lambda_1\sqrt{1-\lambda_1^2}/k : \sqrt{1-\lambda_1^2}/2k\lambda_1 \neq 3 \cdot 10^{-3}$  pour le nickel], L et C sont sensiblement confondues, et l'on peut dire que lorsque  $H_z$  varie, l'extrémité du vecteur  $\mu$  décrit le cercle C dans le plan complexe. Le point B correspondant au maximum de l'angle de perte magnétique  $\alpha$  est l'inverse du point B'

d'abscisse  $-1/2$  de la droite  $D'$ . On en déduit que le maximum de  $z$  se produit pour un champ  $H'_z$  donné par la relation :

$$(4) \quad \omega = \gamma \sqrt{H'_z (H'_z + 2\pi M_s)}.$$

Le maximum et le minimum de  $\mu_R = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2} + \mu_2$  ont lieu respectivement pour des champs  $H''_z$  et  $H'''_z$  tels que

$$(5) \quad \omega = \gamma H''_z \quad \omega = \gamma \sqrt{H'''_z (H'''_z + 4\pi M_s)}$$

de sorte que la mesure de la perméabilité complexe  $\mu_1 - j\mu_2$  en fonction de  $H_z$  permet de déterminer  $\gamma$ , d'où le facteur de Landé  $g$  de trois manières différentes.

Des recherches dont l'ensemble sera publié par ailleurs, effectuées sur des poudres ferromagnétiques Fe, Ni, Co, Fe—Ni, nous ont permis de constater que les valeurs expérimentales de la perméabilité se plaçaient effectivement sur des cercles sauf lorsque la fréquence choisie était voisine de la fréquence d'absorption naturelle de la poudre; dans ce cas le phénomène observé s'écarte d'une résonance ferromagnétique pure et pour les valeurs inférieures de  $H_z$  les points obtenus se placent à l'intérieur du diagramme circulaire théorique. La détermination de  $\gamma$  au moyen des relations (4), (5), n'est correcte que dans la mesure où il s'agit d'une résonance pure, c'est-à-dire lorsque l'intensité du champ  $H_z$  intervenant dans ces relations est suffisante pour qu'on se trouve dans la partie circulaire du diagramme. Citons à titre d'exemple les résultats obtenus sur deux échantillons de cobalt pour lesquels le diagramme de  $\mu$  n'est circulaire que pour  $H_z = 6\,000$  Oe : les valeurs de  $g$  trouvées d'après la relation (5) sont égales à 2,28 et 2,21, alors que les valeurs correspondantes déduites de la relation (4) sont respectivement 1,90 et 1,93. On voit que ces derniers résultats sont incorrects alors que les premiers sont en bon accord avec la valeur connue (2,22) dans le cas du cobalt massif.

**RADIOÉLECTRICITÉ. — *Un nouvel abaque pour la détermination de la constante diélectrique et de l'absorption en ondes centimétriques.***

Note (\*) de MM. SERGE LE MONTAGNER et JEAN LE BOT, présentée par M. Jean Cabannes.

La détermination en ondes guidées de la constante diélectrique complexe nécessite la résolution graphique de l'équation  $Z = z^{-1} \tanh z$ . Nous proposons un nouvel abaque différent de ceux de J. Benoit et de Roberts-Von Hippel. L'expérience nous a montré que l'abaque décrit est plus précis que celui de Von Hippel, grâce à certaines commodités de construction, et abrège les calculs nécessités par la détermination de  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$  <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>.

Posons tout d'abord  $Z = X + iY = R e^{i\Phi}$ ;  $z = x + iy = \rho e^{i\theta}$ . Notre

(\*) Séance du 22 octobre 1951.

<sup>(1)</sup> J. BENOIT, *J. Phys.*, 5, 1944, p. 203.

<sup>(2)</sup> J. BENOIT, *Ann. Télécom.*, 4, 1949, p. 16.

<sup>(3)</sup> S. ROBERTS et A. VON HIPPEL, *J. Appl. Phys.*, 17, 1946, p. 610.



méthode est intermédiaire entre celle de J. Benoît <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup> traçant sur le plan  $X, Y$  les courbes  $y = \text{const.}$  et  $y/x = \text{const.}$ , et celle de Roberts-Von Hippel <sup>(3)</sup> traçant dans le plan  $\rho, \theta$  en coordonnées cartésiennes, les courbes  $R = \text{const.}$ ,  $\Phi = \text{const.}$ . Dans cette représentation les équations fondamentales sont :

$$R = [\text{sh}^2(2\rho \cos \theta) + \sin^2(2\rho \sin \theta)]^{1/2} : \rho [\text{ch}(2\rho \cos \theta) + \cos(2\rho \sin \theta)]$$

et

$$\Phi = \text{arc tg} \{ [\cos \theta \sin(2\rho \sin \theta) - \sin \theta \text{sh}(2\rho \cos \theta)] : [\cos \theta \text{sh}(2\rho \cos \theta) + \sin \theta \sin(2\rho \sin \theta)] \}.$$

Traçant, sur le plan  $x, y$ , les courbes  $R = \text{const.}$  et  $T = \text{tg } \Phi = \text{const.}$ , notre représentation s'exprime alors par

$$R = (x^2 + y^2)^{-1/2} (\text{ch } 2x + \cos 2y)^{-1/2} (\text{ch } 2x + \cos 2y)^{1/2}$$

et

$$T = (x \sin 2y - y \text{sh } 2x) : (x \text{sh } 2x + y \sin 2y),$$

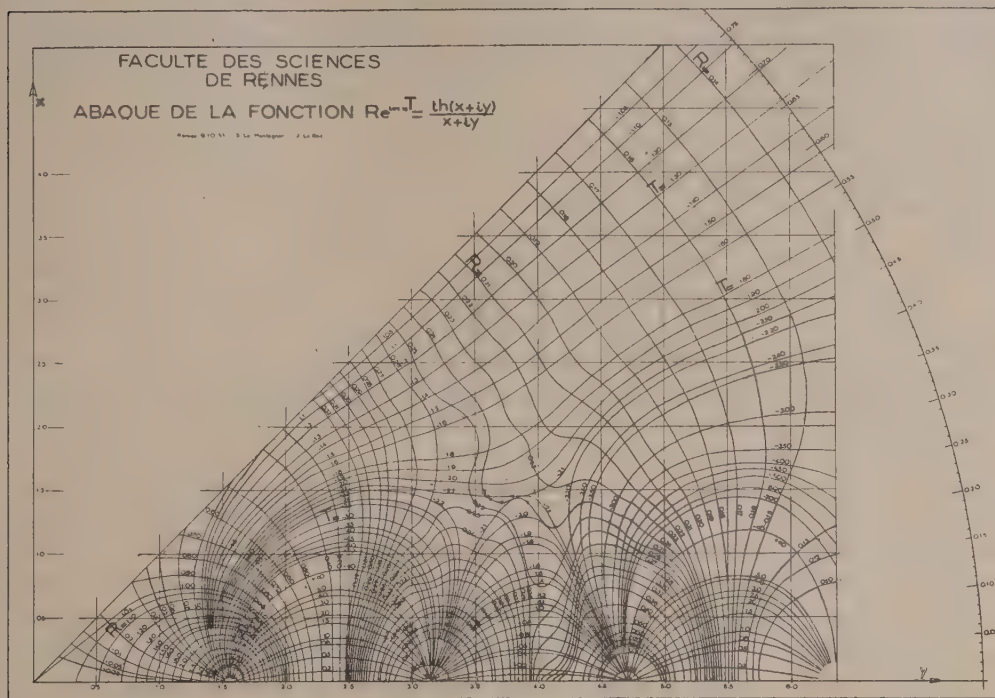
avec  $y/x \geq 1$  car  $\varepsilon' \geq 1$  et  $\varepsilon'' \geq 0$ . L'intervalle de variation étudié ( $0 \leq y \leq 2\pi$ ) est suffisant pour la plupart des mesures envisagées. Le procédé de construction est le suivant : donnant à  $y$  une valeur constante  $p$ , on trace à part les courbes  $R_p(x)$  et  $T_p(x)$ . Faisant couvrir à  $p$  l'intervalle de variation de  $y$ , il est facile de reporter ensuite sur l'abaque définitif les couples  $x, y$  correspondant à des valeurs de  $R$  et  $T$  déterminées. Le tracé se trouve précisé par suite des remarques suivantes :

1° Les courbes  $R = \text{const.}$  coupent normalement l'axe  $Oy$  en des points tels que  $y^{-1} \text{tg } y = R$ . On a donc des points singuliers sur l'axe  $Oy$ ,  $R = 0$  si  $y = k\pi$  et  $R = \infty$  si  $y = (2k+1)(\pi/2)$ . Pour  $x$  élevé (pratiquement supérieur à 3)  $R$  est sensiblement égal à  $(x^2 + y^2)^{-1/2}$  définissant le cercle de centre  $O$  et de rayon  $1/R$ ; ceci devient rigoureux pour  $y = (2k+1)(\pi/4)$ , d'où une série de points géométriquement déterminés par l'intersection du cercle précédent avec la droite  $y = (2k+1)(\pi/4)$ . Les tangentes en ces points ont été également calculées.

2° Les courbes  $T = \text{const.}$  partent des points singuliers de l'axe  $Oy$  déjà rencontrés, d'ordonnée  $y = k(\pi/2)$ . Certaines courbes se referment sur le point de branchement voisin, d'autres admettent pour asymptote les droites  $y = -Tx$ . Ceci se voit sur la formule générale, car pour  $x$  élevé (pratiquement supérieur à 3)  $T$  tend vers  $-y/x$ . On a en toute rigueur  $T = -y/x$  si  $y = k(\pi/2)$ , d'où des points déterminés géométriquement sur une courbe  $T$  à l'intersection de  $y = k(\pi/2)$  et  $y = -Tx$ . Les tangentes à la courbe en ces points ont été calculées. Par développement limité de  $T, T'_x, T'_y$ , au voisinage des points de branchement, on peut calculer la pente de la tangente à chaque courbe  $T$  en ces points : soit  $m = -(-1)^k T^{-1}$ .

Un arc de cercle portant des graduations en  $1/100$  de radian est visible sur la droite de la figure. Une règle graduée pivotant autour de l'origine permet de repérer les coordonnées polaires  $\rho$  et  $\theta$  d'un point quelconque  $M$  de

l'abaque. On sait que la constante diélectrique complexe est donnée par  $\varepsilon' - \lambda^2/\lambda_c^2 = (\lambda^2/4\pi^2 e^2)(\gamma^2 - x^2)$  et  $\varepsilon'' = (\lambda^2/4\pi^2 e^2) 2xy$  ( $\lambda$  longueur d'onde,  $\lambda_c$  longueur d'onde de coupure du guide,  $e$  épaisseur de l'échantillon). Sous cette forme, au coefficient  $\lambda^2/4\pi^2 e^2$  près, on reconnaît que les premiers



membres sont respectivement les parties réelles et imaginaires de la fonction  $\zeta^2$  avec  $\zeta = y + ix$ . Les plans  $z$  et  $\zeta$  coïncidant, à un échange des axes  $x$  et  $y$  près, le point  $M$  a donc pour affixe  $\zeta$  et il est graphiquement très simple de construire  $M'$  d'affixe  $\zeta^2$  ( $\rho^2$ ,  $2\theta$ ) qui a pour coordonnées  $y^2 - x^2$  (sur l'axe réel  $Oy$ ) et  $2xy$  (sur l'axe imaginaire  $Ox$ ); d'où les valeurs de  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$ .

**SPECTROSCOPIE.** — *Déplacement des raies d'absorption du rubidium et du potassium perturbées par l'argon, l'hélium et l'azote comprimés jusqu'à 1000 atm.*  
Note (\*) de MM. **JEAN ROBIN** et **STÉPHANE ROBIN**, présentée par M. Jean Cabannes.

On a poursuivi à des pressions plus élevées les mesures déjà effectuées <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>. Pour des pressions de quelques centaines d'atmosphères, les déplacements ne sont pas quadratiques en fonction de la densité relative; avec la raie 7800 Å de Rb, on note un renversement du sens de déplacement. Il apparaît des bandes « satellites » du côté des courtes longueurs d'onde des raies de résonance.

(\*) Séance du 22 octobre 1951.

<sup>(1)</sup> G. F. HULL JR, *Phys. Rev.*, **50**, 1936, p. 1148.

<sup>(2)</sup> S. Y. CH'EN, *Phys. Rev.*, **58**, 1940, p. 1051.



L'appareillage a été déjà décrit <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>; pour comprimer He, on procède par réchauffements successifs de réservoirs refroidis dans N<sub>2</sub> liquide. La dispersion n'est que 160 Å : mm aux environs de 7 800 Å et 20 Å : mm aux environs de 4 200 Å. Comme précédemment <sup>(3)</sup>, nous avons procédé à épaisseur constante (3 à 5 cm) en faisant croître la température avec la pression, l'influence perturbatrice de la première étant supposée négligeable par rapport à celle de la seconde. La figure 1 représente le déplacement

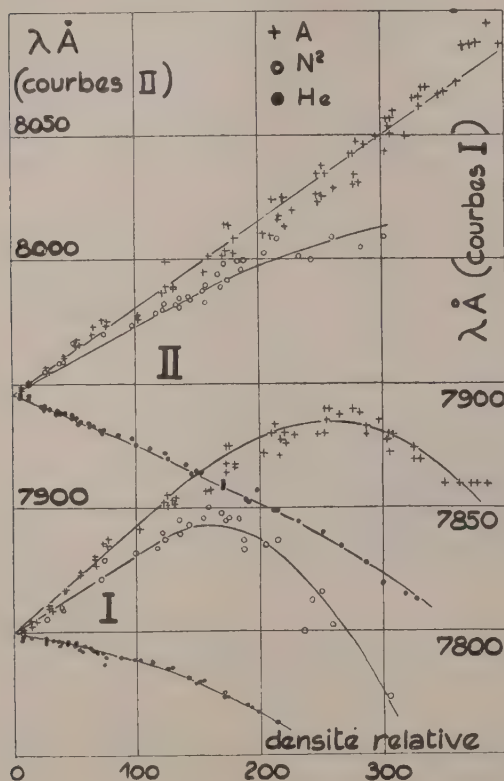


Fig. 1.

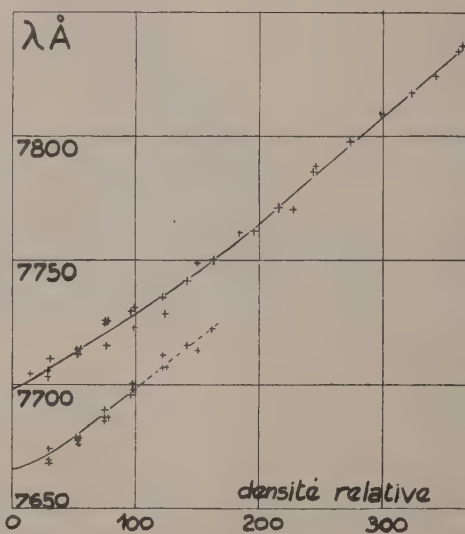


Fig. 2.

des raies de résonance de Rb, en fonction de la densité relative de A, N<sub>2</sub> et He comprimés et la figure 2, celui des raies de résonance de K avec A. La précision varie de  $\pm 5$  Å à  $\pm 25$  Å d'une extrémité à l'autre des courbes. par suite de l'énorme élargissement des raies dont les sommets arrondis deviennent difficiles à pointer exactement; toutefois avec He, les mesures restent plus précises. La figure 4 représente le déplacement du deuxième doublet de la série principale de Rb perturbé par A (la précision varie de  $\pm 2$  à  $\pm 10$  Å). Sur les figures 2 et 4, les deux composantes du doublet

<sup>(3)</sup> S. ROBIN, J. ROBIN et B. VODAR, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1754.

<sup>(4)</sup> S. ROBIN, *Thèse*, Paris, 1951.

fusionnent en une seule bande par suite de l'élargissement; pour poursuivre le tracé des courbes à des pressions plus élevées, nous avons attribué le maximum de la bande à la raie la plus intense au moment de la fusion (les parties pointillées correspondent à cette zone de fusion). Avec K et Rb, l'intensité relative des deux raies varie beaucoup avec la pression, la moins

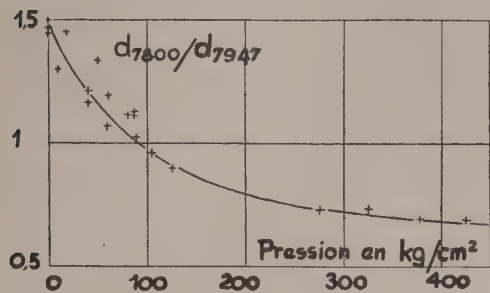


Fig. 3.

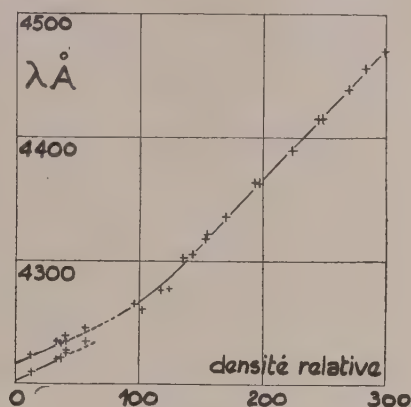


Fig. 4.

intense à basse pression devenant la plus intense. Ce phénomène est illustré figure 3 où l'on a porté, pour le système Rb-He le rapport  $d_{7800}/d_{7947}$  des densités optiques des maxima en fonction de la pression; il peut être rapproché du fait que la composante 7800 Å, plus intense à basse pression, s'élargit plus vite que la composante 7947 Å <sup>(2)</sup>.

Des bandes analogues à celle déjà observée pour Na <sup>(5)</sup> apparaissent du côté des courtes longueurs d'onde des raies de résonance; ce sont de larges bandes dont le maximum est difficile à pointer; nous ne les avons pas étudiées systématiquement. Néanmoins, avec le système Rb-A à 215°C, cette bande se déplace vers les grandes longueurs d'onde (de  $7575 \pm 10$  Å à  $7630 \pm 20$  Å) jusque vers 120 amagats, puis revient vers le bleu ( $7480 \pm 30$  Å à 390 amagats). Avec K-A à 300 amagats et 280°C, on en observe 2 ( $7370$  et  $7670 \pm 30$  Å), cette dernière n'étant visible qu'aux fortes densités). Avec Rb-He au delà de 100 amagats, la bande se déplace vers le bleu et se situe vers  $7250 \pm 30$  Å à 300 amagats et 260°C.

Il est difficile de comparer à basse pression nos résultats avec ceux de Hull et de Ch'en, étant donné la faible dispersion de notre spectrographe; ils concordent néanmoins dans la limite des erreurs. Malgré leur peu de précision, nos résultats confirment les conclusions précédentes <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup> relatives à l'insuffisance des théories actuelles pour représenter la pertur-

<sup>(5)</sup> Par exemple avec A de 150 à 250°C pour les raies de résonance de Rb et de 200 à 300°C pour celles de K, la pression passant de 1 à 1 100 kg : cm².



bation des raies spectrales à des pressions de quelques centaines d'atmosphères. D'autre part, le renversement du sens du déplacement de la raie  $7\,800\text{ Å}$  de Rb et l'accélération des déplacements vers le bleu des raies de résonance de Rb perturbées par He (*fig. 1*) confirment les conclusions de la discussion faite par l'un de nous (<sup>4</sup>).

EFFET RAMAN. — *Spectre de vibrations de l'acide oxalique en solution.*

Note de M. R. MARIGNAN et M<sup>lle</sup> L. BARDET, présentée par M. Jean Cabannes.

I. Afin d'étudier le spectre de vibrations de l'acide oxalique dihydraté cristallisé, et en absence de tout renseignement sur la symétrie propre du groupement oxalique à l'état libre, nous avons été amenés à déterminer le spectre Raman de l'acide oxalique en solution.

Les recherches antérieures de Rao (<sup>1</sup>), Hibben (<sup>2</sup>), Angus et Leckie (<sup>3</sup>), Gupta (<sup>4</sup>), Edsall (<sup>5</sup>), avaient abouti simplement à la détermination des fréquences Raman (valeurs moyennes : 468, 847, 1381, 1468, 1646, 1747  $\text{cm}^{-1}$ ).

L'absence de toute mesure de dépolarisation ne permettait pas de connaître la symétrie du groupement oxalique en solution. On peut simplement admettre, étant donné le petit nombre de raies Raman signalé et en accord avec les résultats obtenus sur l'acide cristallisé par la spectroscopie X, Raman et infrarouge, la présence d'un centre de symétrie.

Quatre possibilités peuvent alors être envisagées :

- 1° Symétrie  $D_{2h}$  : molécule plane, liaisons CO identiques ;
- 2° Symétrie  $C_{2h}$  : liaisons CO identiques mais molécule non plane (« en chaise ») ;
- 3° Symétrie  $C_{2h}$  : liaisons CO non identiques en position trans, molécule plane ;
- 4° Symétrie  $C_i$  : liaisons CO non identiques en position trans, molécule non plane (« en chaise »).

II. Pour choisir parmi ces quatre structures possibles, nous avons déterminé le spectre de vibration de l'acide oxalique en solution saturée et mesuré les facteurs de dépolarisation des raies Raman.

Nos résultats sont les suivants :

Fréquences en $\text{cm}^{-1}$ .....	449	575	724	850	1469	1647	1761
Facteurs de dépolarisation.....	0,7	—	0,6	0,24	0,5	0,6	0,6
Intensités relatives .....	F	ff	f	FF	F(b)	f(b)	F

(<sup>1</sup>) RAO, *Z. Physik*, 94, 1935, p. 536.

(<sup>2</sup>) J. H. HIBBEN, *J. Chem. Physics*, 3, 1935, p. 675.

(<sup>3</sup>) W. R. ANGUS et A. R. LECKIE, *J. Chem. Physics*, 4, 1936, p. 83.

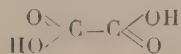
(<sup>4</sup>) J. GUPTA, *Indian J. Physics*, 10, 1936, p. 199 et 465.

(<sup>5</sup>) J. T. EDSALL, *J. Chem. Physics*, 5, 1937, p. 508.

La fréquence 1647 (bande large polarisée) est probablement due à la vibration symétrique de déformation des molécules d'eau. La comparaison de nos résultats avec ceux que nous avons obtenus d'autre part sur un mono-cristal d'acide oxalique, nous conduit à admettre que les quatre fréquences 449, 850, 1469 et 1761  $\text{cm}^{-1}$  sont dues à des vibrations fondamentales de la molécule d'acide oxalique, ainsi d'ailleurs, mais d'une manière moins formelle, que la fréquence 724  $\text{cm}^{-1}$ . Ces cinq vibrations fondamentales donnent naissance à des raies Raman polarisées.

III. La présence d'une forte raie Raman polarisée à 1761  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique de la double liaison  $\text{C}=\text{O}$ , permet de rejeter la première et la deuxième hypothèse envisageant l'égalité des liaisons  $\text{CO}$ .

Une certaine incertitude peut persister dans le choix entre la troisième et la quatrième hypothèse, qui conduisent à prévoir respectivement cinq raies polarisées + une raie dépolarisée et six raies polarisées. Il est en effet possible qu'une autre fréquence fondamentale (vers 300  $\text{cm}^{-1}$ ) n'ait pas été mise en évidence dans le spectre Raman de la solution; elle aurait dû donner précisément naissance à une raie dépolarisée dans le cas de l'hypothèse  $\text{C}_{2h}$  et polarisée pour la symétrie  $\text{C}_i$ . En accord avec les spectres de diffraction il paraît cependant logique d'admettre que la molécule oxalique est pratiquement plane; d'après nos recherches elle posséderait alors la forme plane suivante :



Ce résultat est à rapprocher de celui trouvé par Ziomek, Cleveland, Meister pour le chlorure d'oxalyle <sup>(6)</sup>. Il ne faut pas rejeter formellement la possibilité pour le groupement oxalique *en solution* de perdre sa coplanéité. D'autres recherches nous ont permis de constater que cet abaissement de symétrie se produit effectivement pour l'acide dihydraté à l'état cristallisé.

**LUMINESCENCE.** — *Sur un écran à l'iodure de cadmium fluorescent sous l'influence des rayonnements visible et ultraviolet, des rayons cathodiques, des rayons  $\alpha$  et des rayons X.* Note de M. SRETEN SCHLIVITCH, présentée par M. Jean Cabannes.

Préparation et propriétés d'un nouvel écran très lumineux.

En pulvérisant dans un mortier un mélange de nitrate de plomb et d'iodure de cadmium, l'on obtient un corps à l'apparence de l'iodure de plomb, jaune à la lumière du jour, mais qui montre une assez forte fluo-

(<sup>6</sup>) J. S. ZIOMEK, F. CLEVELAND et G. MEISTER, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1949, n° 7, p. 669.



rescence à la lampe en quartz. Cette fluorescence devient beaucoup plus intense si l'on mélange des solutions des deux corps et que l'on évapore ensuite sur une plaque de verre. La fluorescence est comparable en intensité à celle des sels d'uranyle. Le spectre est compris entre 6 500 et 4 700 Å environ; il est excité par l'ultraviolet traversant un verre de Wood ainsi que par le spectre visible, au-dessous de 4 300 Å.

Les rayons X provoquent une forte fluorescence blanchâtre sur la plaque de verre recouverte des cristaux obtenus par évaporation du mélange indiqué plus haut. Pour les écrans à rayons X, la solution ne doit pas être nécessairement faite dans l'eau; on peut lui substituer l'acétone. Cette solution s'évapore très vite et le dépôt adhère bien au verre. Les rayons X de pénétration moyenne, par exemple ceux que l'on emploie en radioscopie, produisent une fluorescence très visible dont l'intensité croît jusqu'à une certaine limite avec la dureté des rayons. Les ombres sont très nettes et, le spectre s'étendant dans le bleu, ces écrans pourraient être employés comme écrans de renforcement. Il faut éviter la formation de gros cristaux qui rendent les images floues.

Une ampoule contenant du polonium provoque une vive fluorescence de l'écran.

Enfin, dans un tube à rayons cathodiques à filament chauffé, l'écran commence à luire pour des tensions supérieures à 600 V dans mes expériences. Le spectre occupe notamment la région de grande sensibilité de l'œil.

La fluorescence de ces écrans, qu'ils soient préparés en solution aqueuse ou acétonique, est influencée par la température. L'acétone permet d'obtenir des écrans bien plus sensibles que ceux que l'on prépare en solution aqueuse. L'intensité de la fluorescence des écrans à l'acétone commence à diminuer dès qu'on élève la température de ceux-ci d'une dizaine de degrés.

Il faut éviter de verser la solution sur une surface poreuse, par exemple sur du papier filtre. Dans ce cas, l'iodure de cadmium qui doit être en excès passe à travers le filtre et il reste sur le papier de l'iodure de plomb peu soluble qui n'est pas fluorescent. Par contre, le liquide qui passe, contenant beaucoup d'iodure de cadmium et une faible quantité d'iodure de plomb, une fois évaporé, donne des cristaux blancs montrant une belle fluorescence jaune.

La proportion des deux sels que l'on mélange peut varier dans de très larges limites, par exemple de 0,1 à 0,001; la quantité de nitrate de plomb peut être minime et bien inférieure à ce chiffre.

RADIOACTIVITÉ. — *Recherche du spectre  $\beta$  du RaD par la méthode des coïncidences.* Note (\*) de MM. PAUL FALK-VAIRANT, JEAN TEILLAC et CHARLES VICTOR, présentée par M. Frédéric Joliot.

Les coïncidences observées peuvent s'expliquer par les électrons de conversion et les électrons Auger.

Le nombre d'électrons pour 100 désintégrations de RaD a été trouvé égal à  $110 \pm 10$  se décomposant en 74 électrons de conversion et 40 électrons Auger.

Le spectre continu  $\beta$  a une énergie inférieure à 8 keV.

Il résulte de travaux récents <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup> que 77 % des désintégrations du RaD conduisent à l'état excité de 47 keV du RaD.

Nous avons essayé de mettre en évidence le spectre  $\beta$  conduisant à cet état excité en étudiant les coïncidences entre les électrons de conversion et les  $\beta$  du spectre. Le dispositif expérimental déjà utilisé <sup>(4)</sup> était constitué par deux compteurs Geiger accolés, présentant un orifice commun où l'on pouvait placer la source nue face à un des compteurs.

Le RaD était purifié en RaE et Po suivant la nouvelle méthode de G. Bouissières et C. Ferradini <sup>(5)</sup>; les différentes sources utilisées contenaient moins de 1 % en désintégrations de RaE et de Po. A l'aide d'une chambre d'ionisation et d'un compteur Geiger étalonné, on pouvait connaître les impuretés au temps initial  $T_0$  et suivre la croissance en RaE et Po.

Différentes études préalables, effectuées avec des sources de Po <sup>(4)</sup> et de RaE nous permettaient d'effectuer les corrections nécessaires sur les différents taux de comptage au temps  $T_0$ . De la croissance en RaE on pouvait déduire l'intensité absolue de la source.

La courbe I représente l'absorption du rayonnement total émis par le RaD (N étant le nombre de désintégrations, calculé d'après la croissance en RaE). Il ressort de cette courbe qu'on ne compte que  $1,0 + 0,1$  électron par désintégration de RaD (compte non tenu du backscattering).

La limite de cette courbe d'absorption est compatible avec l'absorption d'un rayonnement électronique d'environ 40 à 45 keV. Les courbes II, III, IV, sont relatives à la variation du nombre de coïncidences.

*Courbe II* : la source est sur un support de  $1,3 \text{ mg} : \text{cm}^2$  d'Al ou  $1 \text{ mg} : \text{cm}^2$  Au; le support étant face à un compteur, on interpose entre

(\*) Séance du 22 octobre 1950.

(1) L. CRANBERG, *Phys. Rev.*, **77**, 1950, p. 155.

(2) BUTT et BRODIE, *Proc. of the Harwell Nuclear Phys.*, Conf. sept. 1950, p. 96.

(3) S. T. TSIEN, *Comptes rendus*, **218**, 1944, p. 503.

(4) P. FALK-VAIRANT et J. TEILLAC, *J. Phys. Rad.*, **12**, 1951, p. 659.

(5) *Analytica Chem. Acta*, **4**, 1950, p. 610.



la source et l'autre compteur, des écrans d'épaisseur variable (Al ou Au).

*Courbe III* : la source est entre deux écrans de  $0,17 \text{ mg} : \text{cm}^2$  d'Al ou  $0,23 \text{ mg} : \text{cm}^2$  d'Au; on interpose entre chaque compteur et la source des écrans de même nature et de même épaisseur.

*Courbe IV* : le support de source est de  $0,17 \text{ mg} : \text{cm}^2$  d'Al; les écrans sont placés entre le support et l'un des compteurs, l'autre compteur recevant le rayonnement direct.

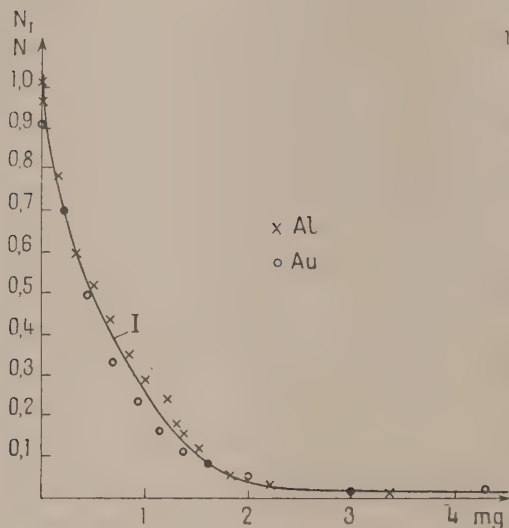


Fig. 1.

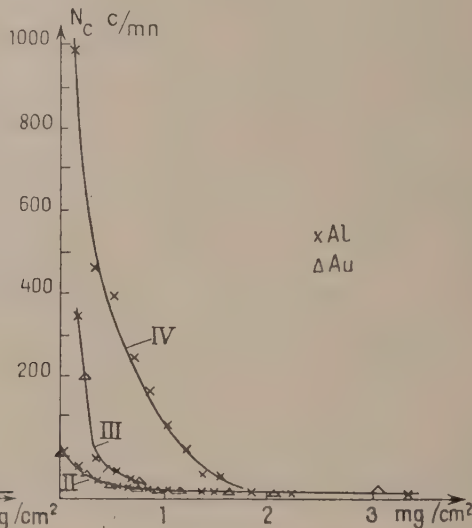


Fig. 2.

Dans le dispositif utilisé pour la courbe III, les coïncidences cessent lorsque le rayonnement le moins énergétique est absorbé; cette limite se situe vers  $0,75 \text{ mg} : \text{cm}^2$ . La courbe IV montre, au contraire, que le rayonnement le plus énergétique en coïncidence est absorbé par environ  $2 \text{ mg} : \text{cm}^2$  d'Al.

Comme d'autre part, les courbes d'absorption sont semblables avec Al et Au, on en conclut que les rayonnements en coïncidence sont bien de nature électronique.

Les limites d'absorption des différents rayonnements, le taux de coïncidences observé, ainsi que le nombre d'électrons comptés par désintégration sont en bon accord avec l'hypothèse que les rayonnements que nous avons observés pour le RaD sont :

les électrons de conversion L et  $M + N + O$  du rayonnement  $\gamma$  de  $47 \text{ keV}$  (dans  $74 \%$  des désintégrations);

les électrons Auger correspondant au réarrangement de la couche L (dans  $\sim 40 \%$  des désintégrations).

Nous n'avons pas eu de coïncidence avec les électrons de conversion

des couches  $M + N + O$ , ce qui prouverait que des électrons de 2 à 3 keV n'étaient pas comptés.

Enfin, le résidu de coïncidences, au delà de 0,7 mg : cm<sup>2</sup> qu'on voit sur la courbe II a été attribué aux rayonnements  $\gamma$  <sup>(6)</sup>, les plus mous pouvant avoir une efficacité de quelques pour-cent dans nos compteurs. L'hypothèse suivant laquelle les électrons de conversion correspondant à ces  $\gamma$  pourraient donner des coïncidences nous paraît peu vraisemblable, puisque pour les  $\gamma$  de 43 et 37 keV, Cranberg <sup>(1)</sup> n'a détecté aucune raie intense et que, d'autre part, les électrons de conversion du  $\gamma$  de 47 keV expliquent la plus grande partie de l'intensité du rayonnement L (27 photons par 100 désintégrations) <sup>(7)</sup>.

Il nous semble donc que le spectre  $\beta$  conduisant à l'état excité de 47 keV du RaE a une énergie inférieure à 8 keV (énergie des électrons Auger L les plus mous que nous ayons détectés).

CHIMIE-PHYSIQUE. — *Sur la théorie des trous dans les liquides et le calcul de la chaleur de fusion.* Note de M<sup>lle</sup> GENEVIÈVE SUTRA, présentée par M. Jean Cabannes.

Pour la majorité des corps, le volume augmente d'environ 10 % lors de la fusion. Un certain nombre d'auteurs, en particulier Frenkel <sup>(1)</sup>, supposent que cette augmentation est due à la création dans le liquide d'un certain nombre de surfaces de rupture qui se ferment à certains endroits pour s'ouvrir à d'autres et qui constituent à un moment donné un système de cavités microscopiques (trous). On peut admettre que ces trous sont approximativement des sphères de rayon  $r$ . Frenkel représente (*loc. cit.*, p. 178) le nombre des trous dont le rayon est compris entre  $r$  et  $r + dr$  par  $dN_r = N \exp(-W/kT) f(r) dr$ .

L'énergie  $W(r)$  peut être identifiée avec l'énergie libre de la cavité soit

$$(1) \quad W(r) = 4\pi\gamma r^2 \quad (\gamma, \text{ constante capillaire du liquide}),$$

La valeur moyenne de  $W(r)$  sera alors

$$\bar{W} = \frac{\int_0^\infty e^{-\frac{W}{kT}} W f(r) dr}{\int_0^\infty e^{-\frac{W}{kT}} f(r) dr} = - \frac{\partial}{\partial \alpha} \log I$$

<sup>(6)</sup> M. FRILLEY, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 505; L. SALGUEIRO et VALADARES, *Portug. Phys.*, 3, 1949, p. 21.

<sup>(7)</sup> M. FRILLEY et S. T. TSIEN, *Comptes rendus*, 220, 1944, p. 144.

<sup>(1)</sup> J. FRENKEL, *Kinetic Theory of Liquids*, Oxford, 1946.



en posant

$$x = \frac{1}{kT} \quad \text{et} \quad I = \int_0^\infty e^{-\alpha W} f(r) dr.$$

La valeur de  $f(r)$  est inconnue; si l'on pose  $f = \text{const.}$ , on trouve tout de suite  $\overline{W} = (kT/2)$ . Si  $f(r)$  est de la forme  $Ar^n$  ( $n$  entier et positif), on a  $\overline{W} = (n+1)(kT/2)$ .

Certains auteurs ont adopté pour  $\overline{W}$  la valeur  $(kT/2)$  qui correspond à l'énergie moyenne pour un degré de liberté. C'est le cas dans un travail récent de Choate et Lund <sup>(2)</sup>; ces auteurs toutefois admettent que la tension superficielle qui figure en (1) peut être différente de la tension macroscopique; ils écrivent donc

$$(2) \quad \frac{1}{2} kT = \beta 4\pi r^2 \gamma \quad (\beta < 1).$$

La valeur de  $\bar{r}$ , liée au « volume libre » du liquide, peut être calculée de diverses façons. Sa variation avec  $T$  s'obtient en identifiant la distribution atomique théorique dans le liquide <sup>(3)</sup> avec la distribution expérimentale obtenue par les études aux rayons X. Le calcul a été fait pour le mercure en admettant les courbes de Campbell et Hildebrand <sup>(4)</sup>. Entre  $-38$  et  $200^\circ \text{C}$ , on trouve  $r = 97 \cdot 10^{-12} T^{0,62}$ . Cette valeur de  $r$  est portée dans (2), ce qui donne

$$(3) \quad \gamma \beta T^{0,24} = 582.$$

En utilisant les valeurs de  $\gamma$  pour Hg entre 0 et  $354^\circ \text{C}$ , on trouve pour  $1/\beta$  des valeurs oscillant très peu autour de 3,21, soit pour  $\beta$  une valeur très voisine de  $1/3$ , de sorte que (2) pourrait s'écrire  $4\pi r^2 \gamma = (3/2)kT$ . Cette équation veut dire que l'on peut employer le  $\gamma$  macroscopique, à condition d'admettre que  $\overline{W}$  a la valeur  $(3/2)kT$ , correspondant à 3 degrés de liberté pour l'extension de la cavité.

Admettons que  $\overline{W} = (3/2)kT$ ; pour  $N$  trous, c'est  $3NkT/2$ . Si l'on suppose qu'il y a autant de trous que d'atomes Hg, cela donne  $3RT/2 = 1,5 RT$ . Or l'expérience donne pour la chaleur de fusion du mercure  $1,2 RT$ . Il semble qu'on puisse donc admettre, au moins en première approximation, que la chaleur de fusion est donnée par la relation très simple  $W_f = 3RT_f/2$  (4).

Le tableau suivant donne le  $W/RT$  expérimental pour quelques substances où l'unité semble l'atome.

Na.	K.	Cu.	Ag.	Au.	Zn, Cd, Hg.	Ne, A.	Sn.	Ga.
0,85	0,8	0,98	0,92	1,13	1,2	1,6	1,65	2,19.

<sup>(2)</sup> *J. Chem. Physics*, **19**, 1951, p. 1062.

<sup>(3)</sup> C. N. WALL, *Phys. Rev.*, **54**, 1938, p. 1062.

<sup>(4)</sup> *J. Chem. Physics*, **11**, 1943, p. 330.

Pour les gaz rares, la relation (4) donne donc la valeur correcte de  $W_j$ . L'emploi de  $\overline{W} = kT/2$  a été fait par Mukherjee <sup>(5)</sup>, à l'aide d'un calcul assez compliqué; il donne des discordances plus grandes que les précédentes.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Modifications de texture et de structure de l'hydrargillite au cours de sa déshydratation.* Note de MM. **LOUIS BLANCHIN**, **BORIS IMELIK** et **MARCEL PRETTRE**, présentée par M. Paul Pascal.

La déshydratation de l'hydrargillite a été examinée en fonction de la température selon une méthode permettant de définir à chaque température le terme ultime de l'évolution. Dans ces conditions, un arrêt de la décomposition est observé pendant un intervalle d'environ 100° quand le solide a atteint approximativement la composition  $2\text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ . Ce solide monphasé a alors la structure de la bœhmite malgré un important déficit en eau de constitution par rapport à la formule usuelle de cet hydrate.

De nombreux emplois de l'hydrargillite et de ses produits de déshydratation plus ou moins complète font appel aux propriétés interfaciales de ces solides. Aussi des travaux récents ont-ils cherché à définir leurs caractéristiques texturales et structurales les plus favorables à une action d'interface. Ainsi Calvet et Alia <sup>(1)</sup> ont mis en évidence, par une méthode microcalorimétrique, l'influence de la nature et de l'état de cristallisation des hydrates d'alumine sur leur aptitude à amorcer l'hydrolyse des solutions alumino-sodiques. Russel et Cochran <sup>(2)</sup> ont d'autre part relié, au moyen de la thermogravimétrie et de mesures de surface spécifique, la teneur en eau restante à la texture des produits de déshydratation partielle des quatre hydrates d'alumine. Les travaux résumés ici étaient en cours lors de la publication de ce dernier Mémoire et étaient fondés sur l'emploi des mêmes techniques. Mais les conditions choisies par nous permettent, tout en les confirmant, d'apporter de nouvelles précisions aux conclusions de ces auteurs.

Il est usuel de mettre en œuvre la thermogravimétrie soit en température linéairement croissante, soit par chauffage isotherme de la matière première à diverses températures durant un temps limité. Ces modes d'emploi présentent le grave inconvénient de minimiser l'effet des températures modérées où l'évolution chimique est trop lente pour être achevée même en quelques heures. Pour remédier à ce défaut, nous avons procédé à l'étude thermogravimétrique de la décomposition de l'hydrargillite en opérant toujours sur le même échantillon soumis à de nombreux chauffages isothermes successifs, chaque température étant maintenue jusqu'à poids constant de l'échantillon. Comme lors de

---

<sup>(5)</sup> N. R. MUKHERJEE, *J. Chem. Physics*, **19**, 1951, p. 502.

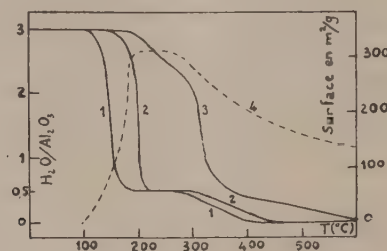
<sup>(1)</sup> CALVET, BOIVINET, THIBON et MAILLARD, *Bull. Soc. Chim.*, **18**, 1951, p. 402.

<sup>(2)</sup> *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1950, p. 1336.



travaux antérieurs sur d'autres masses de contact <sup>(3)</sup>, les expériences ont été conduites tantôt à la pression ordinaire en courant d'azote pur et sec, tantôt sous vide élevé.

Les teneurs en eau restante successivement enregistrées ainsi sont portées sur la figure en fonction de la température. Elles donnent les courbes 1 ( $p = 0,001$  mm) et 2 ( $p = 750$  mm) qui expriment l'effet d'un *traitement thermogravimétrique à vitesse infiniment lente de montée de température*. La



courbe 3, par contre, a été enregistrée avec une thermobalance Chevenard à la vitesse de  $2^{\circ},5$  par minute. La comparaison des courbes 2 et 3 montre que seuls des chauffages très prolongés mettent en évidence un caractère important de la dissociation étudiée : l'arrêt de la déshydratation durant quelque  $100^{\circ}$ . La teneur en eau du solide correspond alors très sensiblement à la formule  $2\text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ . Lors d'un chauffage rapide, ce degré de déshydratation n'est atteint qu'à une température où il a cessé d'être stable.

Les mesures de surface spécifique par adsorption d'azote à  $-195^{\circ}$  et l'étude de la porosité par densimétrie dans l'hélium et le mercure montrent que la décomposition entraîne une évolution de texture conforme aux observations de Russell et Cochran (*loc. cit.*). Mais elles confirment en même temps l'existence de deux étapes distinctes dans la dissociation. Comme le montre la courbe 4 des surfaces spécifiques en fonction de la température, le solide initial acquiert progressivement, durant la première étape de la déshydratation, une texture poreuse favorable aux actions d'interface. Cette texture se maintient intacte dans l'intervalle de température où cesse toute évolution chimique, pour décroître lentement ensuite quand se produit un nouveau départ d'eau.

Ces résultats imposent d'admettre que la transformation de l'hydrargillite en alumine anhydre implique l'apparition d'une étape intermédiaire moins hydratée. Celle-ci, lorsqu'elle a atteint une composition très voisine de  $2\text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ , demeure stable dans un intervalle d'environ  $100^{\circ}$ . La seule phase hydratée identifiée en cours de la décomposition des trihydrates d'alumine

(3) PRETTE, *J. Chim. Phys.*, 47, 1950, p. 99; PERRIN, *Thèse*, Lyon, 1949; TEICHNER, *Thèse*, Lyon, 1950.

est la bœhmite <sup>(1)</sup> de formule habituelle  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . L'examen de nos échantillons aux rayons X a montré qu'au fur et à mesure que progresse la première étape de la déshydratation, la phase initiale hydrargillite est peu à peu remplacée par la phase bœhmite qui est seule identifiable dans le solide répondant à la formule hémihydratée. La structure bœhmite peut donc supporter, sans modifications décelables aux rayons X, un important déficit en eau de constitution. Ce fait paraît devoir être en relation avec la texture poreuse très développée et les propriétés interfaciales que possède alors le solide.

SPECTROCHIMIE. — *L'analyse spectrochimique des laitiers sidérurgiques. Préparation d'étalons synthétiques par frittage.* Note (\*) de MM. **RENÉ CASTRO** et **RENÉ LOUDE**, présentée par M. Albert Portevin.

L'analyse spectrochimique d'émission des minéraux naturels et artificiels nécessite la possession d'étalons d'analyse connue, de composition encadrant et jalonnant les domaines de teneurs à explorer. Il est difficile de préparer facilement de tels étalons et surtout de connaître leur analyse avec suffisamment de précision, ce dernier point entraînant nécessairement des erreurs dans l'analyse ultérieure d'échantillons inconnus <sup>(1)</sup>.

Les étalons synthétiques préparés par mélange et fusion de constituants purs (oxydes, par exemple) sont rarement homogènes et sont souvent contaminés par la scorification des parois des creusets de fusion. Quant aux simples mélanges de constituants divisés, directement excités par l'arc ou l'étincelle, leur réponse spectrale n'est pas la même que celles du laitier ou du minéral de même analyse globale.

Il nous a été possible de résoudre ces difficultés et de préparer facilement des laitiers synthétiques de composition exactement prédéterminée, ayant une réponse spectrale identique à celle de laitiers sidérurgiques de même analyse. A cet effet, les constituants des laitiers, oxydes ou sels décomposables par la chaleur, finement pulvérisés et bien mélangés, sont frittés vers 1200° en creuset de platine pendant quelques heures; la masse durcie est ensuite broyée.

Les diagrammes de Debye-Scherrer des frites accusent la disparition des raies des constituants initiaux et l'apparition des raies des laitiers « naturels » correspondants. Un second frittage est rarement nécessaire ( $\text{TiO}_2$  ou  $\text{FeO}$  à faibles teneurs).

---

(\*) STUMPF, RUSSELL, NEWSOME et TUCKER, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 1950, p. 1398; THIBON, CHARRIER et TERTIAN, *Bull. Soc. Ch. Fr.*, 18, 1951, p. 384.

(1) Séance du 22 octobre 1951.

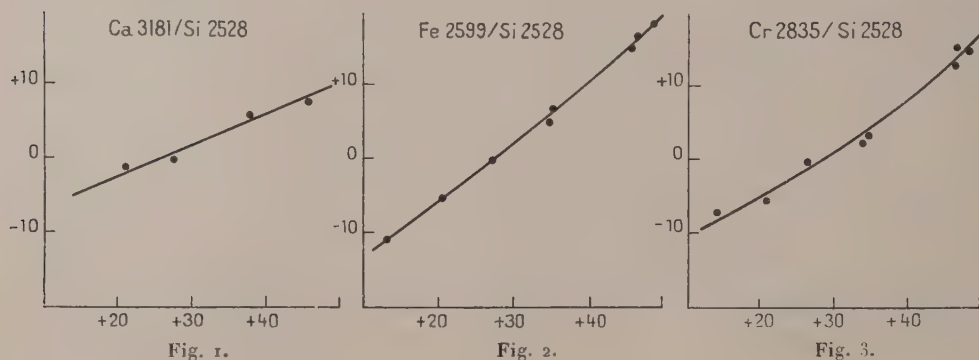
(1) J. GILLIS et M. J. ECKHOUT, *Colloque Int. Spect.*, Strasbourg, 1950 (C. R. publiés par le G. A. M. S.).



Cette technique rapide et précise a permis d'établir les conditions analytiques de nombreuses familles de laitiers sidérurgiques : laitiers aluminocalciques de brassage, laitiers de décarburation d'aciers inoxydables par l'oxygène, laitiers oxydants ou laitiers réducteurs et désulfurants d'élaboration classique, etc. Les domaines de teneurs à couvrir pour ces laitiers étaient les suivants :

CaO : 30 à 70 % ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 50$  % ;  $\text{SiO}_2$ , FeO,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , MgO :  $\leq 20$  à 30 % ;  $\text{TiO}_2$ , MnO : quelques unités pour-cent.

La technique d'analyse a consisté à exciter par un arc unidirectionnel pulsé (contre-électrode de graphite pur) le spectre de l'échantillon pulvérisé, dilué à 5 ou 10 % dans de la poudre de Ni pur, et comprimé à 3 kg : mm<sup>2</sup> en pastilles plates <sup>(2)</sup>. Le dépouillement des spectres et le tracé de la courbe d'étalonnage ont été faits par la méthode dite « d'étalonnage interne mutuel » <sup>(3)</sup>, consistant à porter, pour un élément donné M <sup>(4)</sup>, le facteur analytique spectral  $\Delta Y_{(M/Si)} = \log I_M / \log I_{Si\ 2528}$  en fonction de  $R_M = \text{MO}/\text{SiO}_2$  en poids.



En abscisse :  $\Delta Y_{\text{Ca 3181/Ni 2913}}$ . — En ordonnée : correction de  $\Delta Y_{(M/Si)}$ .

Remarque : Des courbes de correction analogues ont également été tracées pour : Mg, Al, Ti, Mn.

Carlsson et Yu <sup>(3)</sup> ont récemment montré que  $\Delta Y_{(Ca/Si)}$  était fortement dépendant de CaO pour  $R_c = \text{CaO}/\text{SiO}_2$  constant, principalement aux teneurs élevées en cet oxyde (laitiers réducteurs). Nous avons constaté que dans les conditions d'excitation utilisées par nous, l'influence de CaO se faisait également sentir sur les  $\Delta Y_{(M/Si)}$  de tous les autres constituants du laitier, et pu établir des courbes de correction dont les figures 1 à 3

<sup>(2)</sup> Le détail du mode opératoire fera l'objet d'une publication ultérieure.

<sup>(3)</sup> *J. Ir. and St. Inst.*, 166, 1950, p. 273-280.

<sup>(4)</sup> Les raies utilisées pour les divers constituants ont été les suivantes : Ca 3181 ; Fe 2599 ; Cr 2835 ; Mg 2779 ; Al 3092 ; Mn 2576 ; Ti 3341.

donnent des exemples <sup>(5)</sup>. La correction à effectuer sur  $\Delta Y_{(M/Si)}$  mesuré sur la plaque est exprimée, non en fonction de la teneur vraie en CaO, mais en fonction de  $\Delta Y_{(Ca/Ni)} = \log I_{Ca\ 3181} / \log I_{Ni\ 2913}$  également mesurée directement sur la plaque; on voit ici l'utilité supplémentaire de l'emploi du nickel, lequel joue le rôle d'étalon interne auxiliaire.

Par ailleurs, on a observé que la chaux semblait être le seul oxyde à jouer ce rôle perturbateur, et que pour CaO constant, la courbe d'étalonnage  $R_M = f[\Delta Y_{(M/Si)}]$  n'était pas sensiblement perturbée par les variations des teneurs relatives des autres constituants du laitier.

A titre de vérification indirecte, il a été constaté que de nombreux laitiers « naturels » dosés chimiquement avec précision avaient des points représentatifs, corrigés pour CaO, qui se plaçaient d'une façon très satisfaisante sur les courbes d'étalonnage.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les réactifs spécifiques du germanium*. Note de MM. **ARAKEL TCHAKIRIAN** et **PIERRE BEVILLARD**, présentée par M. Paul Pascal.

Nous avons précisé dans une Note précédente<sup>(1)</sup> les caractères des molécules organiques fournissant des complexes insolubles avec le germanium. L'étude de la sensibilité nous a fourni les résultats suivants (concentrations exprimées en gramme de germanium par centimètre cube de solution) :

Gallocyanine : 50 mg de colorant dissous dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau contenant 1 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique commercial; coloration violet foncé à concentration de  $2 \cdot 10^{-8}$  (pD = 4,7) en germanium.

Violet moderne : même préparation que le réactif précédent; précipité violet jusqu'à concentration de  $5 \cdot 10^{-6}$  (pD = 5,3).

Trioxyaurine du pyrocatechol : 50 mg dans 50 cm<sup>3</sup> d'eau; précipité violet jusqu'à concentration de  $3 \cdot 10^{-7}$  (pD = 6,5).

Purpurogalline : 50 mg dans 100 cm<sup>3</sup> d'alcool à 95°; précipité rose rouge jusqu'à concentration de  $10^{-8}$  (pD = 5).

Dihydroxy-3.4 azobenzène : 50 mg dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau; précipité rouge jusqu'à concentration de  $4 \cdot 10^{-8}$  (pD = 4,4).

Hématoxyline : solution alcoolique; précipité rouge violet jusqu'à concentration de  $1,5 \cdot 10^{-6}$  (pD = 5,8).

On améliore la sensibilité en élevant le poids moléculaire des réactifs employés.

Dans cet ordre d'idées nous avons copulé le tétrazoïque de la benzidine avec

<sup>(5)</sup> Ces corrections s'appliquent aux courbes d'étalonnage établies avec des laitiers à 50 % CaO.

<sup>(1)</sup> A. TCHAKIRIAN et P. BEVILLARD, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 256.



le pyrogallol. La matière de couleur brun rouge obtenue est employée en solution alcoolique à 0,05 %. On ajoute une goutte de liquide à essayer à 1 cm<sup>3</sup> de réactif, puis cinq gouttes d'acide chlorhydrique : la coloration jaune à rose disparaît en présence de germanium qui donne un précipité bleu violet. La sensibilité atteint 10<sup>-7</sup> g de germanium par centimètre cube de solution.

On a également étudié les azoïques résultant de la copulation du tétrazoïque de la benzidine avec le dihydroxynaphtalène-1.2; du tétrazoïque de la benzidine avec le dihydroxynaphtalène-1.2; du tétrazoïque de la benzidine avec le dihydroxynaphtalène-2.3 sulfoné 6 du diazoïque de l'aniline avec le dihydroxynaphtalène-2.3 sulfoné 6.

Ce dernier se présente sous forme d'une poudre brune soluble en rouge dans l'alcool. Les solutions dans l'acide sulfurique concentré sont violettes. Elles virent au bleu en présence de germanium.

L'augmentation du poids moléculaire se traduit par deux conséquences :

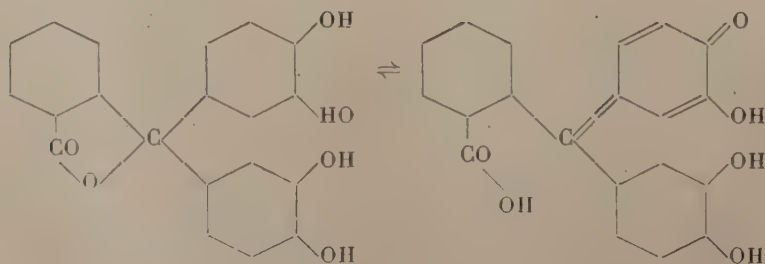
1° les colorants deviennent insolubles même dans les solvants organiques, seule l'acétone semble garder un bon pouvoir dissolvant;

2° le germanium réagit en milieu de pH de plus en plus bas et l'addition d'acide tend à précipiter le colorant en masquant la réaction due au complexe formé par le métal.

En introduisant des groupements acides dans la molécule on augmente la solubilité du colorant. Le diazoïque de l'acide sulfanilique copulé avec le dihydroxynaphtalène-1.2 fournit un colorant rouge soluble dans l'alcool qui donne un précipité bleu violet avec le germanium. Copulé avec le pyrocatéchol, il fournissait un réactif donnant seulement une coloration rouge.

La recherche de l'amélioration de la sensibilité consiste donc à choisir des molécules de poids moléculaires élevés et portant des groupements acides.

Dans d'autres conditions la présence de nouveaux groupements sur la molécule du réactif peut modifier le caractère de la réaction. Si le dihydroxy-3.4 triphénylcarbinol réagit en milieu acide fort, la réaction se produit seulement en milieu neutre avec le tétraméthyl diparamino-4'.4'' dihydroxy-3.4 triphénylcarbinol. Ceci s'explique en admettant qu'aux bas pH ce n'est pas l'hydrogène mobile du groupement oxhydre qui tend à se déplacer, provoquant une modification du noyau correspondant, mais que ce sont les noyaux aminés qui tendent à modifier leur structure.



La pyrocatéchol-phthaléine offre un autre exemple particulier de la réaction. Elle présente en milieu acide une forme lactonique incolore, mais comme dans le cas de la phénolphtaléine on observe en milieu basique un équilibre, la solution est bleue en milieu alcalin, en présence de germanium, cette coloration ne se produit plus.

Signalons enfin l'influence inhibitrice des acides organiques vis-à-vis des réactions étudiées (acide oxalique et acides-alcools). Cette dissimulation se manifeste également en présence d'amalgame de sodium, qui ne produit plus de précipité brun noir métallique au contact d'une solution de bioxyde de germanium.

Acide.	Réaction de l'amalgame.	Réaction colorée.
Oxalique.....	Réaction négative	Réaction négative
Malique.....	»	»
Tartrique.....	»	»
Citrique.....	»	»
Lactique.....	»	»
Malonique.....	Réaction positive	Réaction positive
Adipique.....	»	»
Salicylique.....	»	»

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur la susceptibilité diamagnétique des radicaux libres et des biradicaux aromatiques.* Note (\*) de M<sup>mo</sup> ALBERTE PULLMAN et M. GASTON BERTHIER, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre que la stabilisation par résonance des radicaux libres provenant de la dissociation des aryléthanes devrait s'accompagner, en général, d'une diminution de l'anisotropie diamagnétique. D'autre part, le métadiphénoquinodiméthane, qui est un biradical, devrait avoir une anisotropie diamagnétique supérieure à celle de son isomère le paradiphénoquinodiméthane, dont l'état fondamental est un singulet.

Selwood et Dobres (1) ont postulé récemment que la stabilisation par résonance des radicaux libres aromatiques provenant de la dissociation homolytique des aryléthanes devrait s'accompagner d'un appréciable accroissement du diamagnétisme moléculaire, parallèle à l'accroissement bien connu de l'énergie de résonance.

Cette hypothèse nous a paru mal fondée, car nous avons montré récemment que l'établissement d'une conjugaison entre un noyau aromatique et une chaîne extracyclique provoque une dépréciation du diamagnétisme moléculaire : ainsi, l'anisotropie du styrolène est inférieure à celle du benzène et l'anisotropie du stilbène ou du diphenyl-1.4 butadiène est inférieure à celle de deux noyaux benzéniques isolés (2). L'évolution des propriétés magnétiques est donc diffé-

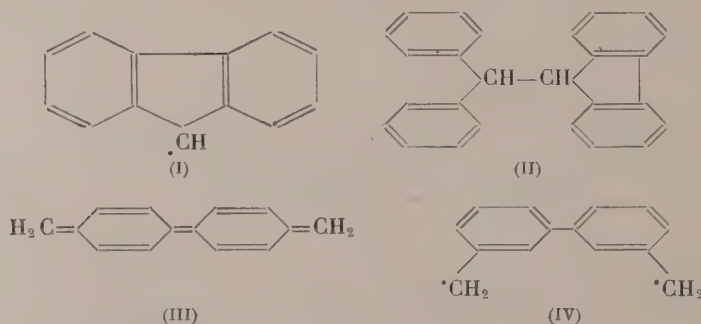
(\*) Séance du 22 octobre 1951.

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1950, p. 3860.

(2) G. BERTHIER, M. MAYOT et B. PULLMAN, *J. Phys.*, **12**, 1951, p. 717.

rente, dans ces composés, de l'évolution des énergies de résonance. L'électron célibataire des radicaux libres jouant, du point de vue des possibilités de résonance, un rôle analogue à celui d'une chaîne extracyclique non saturée, il nous a paru probable que la délocalisation de cet électron devrait s'accompagner également, dans les radicaux libres considérés par Selwood et Dobres, d'une diminution du diamagnétisme.

Composé.	$\Delta K, 10^{-17} \text{ g.}$	$\frac{\Delta K}{\Delta K_{\text{benz}}}$
Benzène.....	1,293	1
Phénylméthyle.....	0,815	0,630
Diphénylméthyle.....	1,894	1,464
Triphénylméthyle.....	3,063	2,369
Cyclopentadiényle.....	0,598	0,462
Cycloheptatriényle.....	1,985	1,535
Fluorényle (I).....	0,417	0,322
Paradiphénoquinodiméthane (III).....	1,104	0,853
Métadiphénoquinodiméthane (IV).....	1,523	1,177



Comme l'indique la première partie du tableau ci-dessus, les calculs, effectués par la méthode décrite antérieurement <sup>(3)</sup>, confirment que cette prévision est correcte. On constate, en effet, par exemple que l'anisotropie du triphénylméthyle n'est égale qu'à 2,369 fois celle du benzène. L'anisotropie de l'hexaphénylthane étant égale, en première approximation, à six fois celle du benzène isolé, la dissociation se traduit par une perte d'anisotropie égale à 1,262 fois celle du benzène. De même, l'anisotropie diamagnétique du radical libre fluorényle, (I), n'est que de 0,322 fois celle d'un benzène. L'anisotropie du *bis*-diphénylèneéthane, (II), étant égale, en première approximation, à deux fois celle d'un biphenyle, donc 3,736 fois celle d'un benzène <sup>(2)</sup>, la dissociation se traduit dans ce cas par une perte très substantielle de diamagnétisme. Il y a

<sup>(3)</sup> M. MAYOT, G. BERTHIER et B. PULLMAN, *J. Phys.*, 12, 1951, p. 652. Ayant montré dans ce travail que l'introduction du recouvrement n'exerce qu'une influence minime sur la valeur de l'anisotropie diamagnétique, nous nous contentons dans la présente Note de l'approximation sans recouvrement.

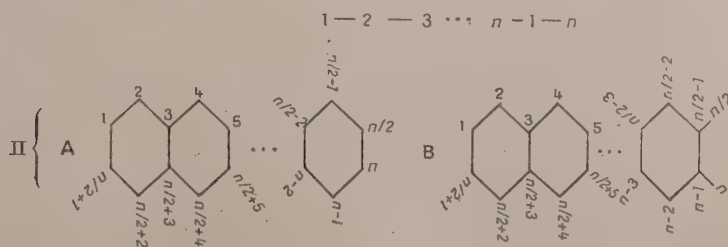


donc là une sorte d'effet hypsodiamagnétique dont l'existence montre le danger d'utilisation des idées qualitatives de la théorie de la résonance dans des domaines relativement complexes.

Un problème apparenté est celui de l'exaltation du diamagnétisme dans les biradicaux aromatiques. Les deux dernières lignes du tableau contiennent les résultats du calcul pour le paradiphénoquinodiméthane (III) (dont le dérivé tétraphénylé est bien connu sous le nom d'hydrocarbure de Tchichibabine), et le métadiphénoquinodiméthane (IV) (dont le dérivé tétraphénylé est connu sous le nom d'hydrocarbure de Schlenk). L'état fondamental de (III) est un singulet alors que (IV) doit être considéré comme étant un biradical <sup>(1)</sup>. Néanmoins on constate que l'anisotropie diamagnétique de (IV) est *supérieure* à celle de (III). Dans ce cas particulier, l'exaltation du diamagnétisme est donc plus forte dans l'isomère possédant une paire d'électrons découplés que dans l'isomère dont tous les électrons occupent, couplés par paires, les orbitales moléculaires liantes. On remarque néanmoins que les deux isomères ont une anisotropie diamagnétique inférieure à celle du biphenyle. Il manque d'autres exemples de biradicaux pour pouvoir tirer de ce cas des conclusions générales.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur l'expression analytique des grandeurs de la chimie théorique des chaînes linéaires et cycliques alternées.* Note (\*) de M. **RENÉ GOUARNÉ**, présentée par M. Louis de Broglie.

Études par la méthode m. o. <sup>(1)</sup> les chaînes alternées à  $n$  centres :



1. Les atomes de rang impair sont d'une espèce  $a$  et les autres d'une espèce  $b$ , d'où le nom de chaînes alternées. Hypothèse : l'intégrale coulombienne d'un atome dépend de sa nature, non de son rang (soit  $\alpha_a$  et  $\alpha_b$ , les paramètres introduits); l'intégrale d'échange d'une liaison dépend de la nature des atomes

<sup>(1)</sup> H. C. LONGUET-HIGGINS, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1950, p. 265.

(\*) Séance du 22 octobre 1951.

<sup>(1)</sup> C. A. COULSON, *Proc. Roy. Soc.*, A **191**, 1939, p. 40.

<sup>(2)</sup> D. E. RUTHERFORD, *Proc. Roy. Soc.*, Edimburg, 1945.

liés ( $\beta_{ab}$ ). Notation :  $\alpha_a - E = \gamma \beta_{ab} = 2 \cos \varphi \cdot \beta_{ab}$ ,  $\alpha_b - \alpha_a = c \beta_{ab}$ .

$$\text{Équation séculaire} \begin{cases} n \text{ pair} & : a_n(\gamma, c) = P_n(2 \cos \varphi) = 0, \\ n \text{ impair} & : a_n(\gamma, c) = \frac{P_n(2 \cos \varphi) \sqrt{\gamma}}{\sqrt{\gamma + c}} = 0. \end{cases}$$

Niveaux énergétiques :

$$\begin{aligned} n \text{ pair} & \begin{cases} \gamma_j = \frac{-c - \Delta(c, n, j)}{2} = \gamma^-(c, n, j) & \left(1 \leq j \leq \frac{n}{2}\right); \\ \gamma_j = \frac{-c + \Delta(c, n, j)}{2} = \gamma^+(c, n, j) & \left(\frac{n}{2} < j \leq n\right). \end{cases} \\ n \text{ impair} & \begin{cases} \gamma^-(c, n, j) & \left(1 \leq j \leq \frac{n-1}{2}\right); & \gamma^+(c, n, j) & \left(\frac{n+1}{2} < j \leq n\right), \\ \gamma_{\frac{n+1}{2}} = 0, & \text{avec } \Delta(c, n, j) = \sqrt{c^2 + 16 \cos^2 \varphi_j} & \text{et } (n+1)\varphi_j = j\pi. \end{cases} \end{aligned}$$

Coefficients normés :

$$n \text{ pair} \begin{cases} c_{2p, j} = \frac{(-1)^{2p-1} 2 \sqrt{\gamma_j} \sin 2p \varphi_j}{\sqrt{(n+1)(2\gamma_j + c)}} & \left(1 \leq p \leq \frac{n}{2}\right); \\ c_{2p-1, j} = \frac{(-1)^{2p-2} 2 \sqrt{\gamma_j + c} \sin (2p-1) \varphi_j}{\sqrt{(n+1)(2\gamma_j + c)}} & (j = 1, 2, \dots, n). \end{cases}$$

$n$  impair : mêmes formules si  $j \neq \frac{n+1}{2}$  tandis que :  $2p = 2, 4, n-1$ ;

$$c_{2p, \frac{n+1}{2}} = 0 \quad \text{et} \quad c_{2p-1, \frac{n+1}{2}} = (-1)^{p-1} \sqrt{\frac{2}{n+1}} \quad (2p-1 = 1, 3, \dots, n)$$

ou encore

$$c_{l, j} = \frac{(-1)^{l-1} \sqrt{2}}{\sqrt{n+1}} \sin l \varphi_j \sqrt{1 - \frac{\varepsilon (-1)^l c}{\Delta(c, n, j)}} \quad (1 \leq l \leq n),$$

$\varepsilon = +1$  pour les niveaux positifs,  $-1$  pour les négatifs  $(2j \neq n+1)$ .

*Calcul des grandeurs.* — Il n'implique pas celui des niveaux et des coefficients. Ainsi, pour  $1 \leq l < n$  et  $1 \leq j \leq n/2$  ou  $n-1/2$  selon la parité de  $n$  :

$$p_{l, l+1} = 2 \left[ 1 + \cos 2 \varphi_j - \cos 2 l \varphi_j - \cos (2 l + 2) \varphi_j \right] \frac{n_j - \frac{n}{2} + j}{n+1 \Delta(c, n, j)}$$

$n_i$  : nombre d'électrons  $\pi$  de la  $i^{\text{ème}}$  o. m. Il est des cas très simples.

2. Les atomes de rang  $2k+1$  et  $n/2 + 2k+1$  sont d'une espèce  $a$ , les autres d'une espèce  $b$ . Les hypothèses du 1 introduisent les 4 paramètres  $\alpha_a, \alpha_b, \beta_{aa}, \beta_{bb}$ .

Par symétrie :  $c_{l, j} = \varepsilon_j c_{n/2+l, j}$  avec  $\varepsilon_j = \pm 1$  et  $1 \leq l \leq n/2$ .

Posons  $\alpha_a - E + \varepsilon \beta_{aa} = (\gamma + c) \beta_{ab}$  et  $c \beta_{ab} = \alpha_a - \alpha_b + \varepsilon \beta_{aa}$ ;  $c_+$  et  $c_-$  les valeurs possibles de  $c$ .

Equation séculaire :  $a_{n/2}(\gamma + c_+, -c_+)a_{n/2}(\gamma + c_-, -c_-) = 0$ .

Niveaux énergétiques :  $\gamma^-(c_+, n/2, j)$ ;  $\gamma^-(c_-, n/2, j)$ ;  $\gamma^+(c_+, n/2, j)$ ;  $\gamma^+(c_-, n/2, j)$  et en plus pour le type A :  $\gamma^- = -c_+$  et  $\gamma^+ = -c_-$ ;  $1 \leq j \leq n/4$  type B;  $1 \leq j \leq n - 2/4$  type A.

Les coefficients normés s'obtiennent en divisant par  $\sqrt{2}$  les expressions correspondantes de 1; en remplaçant  $n$  par  $n/2$ ,  $c$  par  $-c_+$  ou  $-c_-$ , les  $\gamma_j$  par les  $\gamma^+ + c$  ou  $\gamma^- + c$  et en limitant  $j$  comme ci-dessus.

Charges  $q$  et indices de liaison  $p$ .  $q_{n/2+l} = q_l$  ( $1 \leq l \leq n/2$ )

$$q_l = 1 - (-1)^l \frac{4}{n+2} \sin^2 l \varphi_j \left[ \frac{c_+}{\Delta(c_+, \frac{n}{2}, j)} + \frac{1}{\Delta(c_-, \frac{n}{2}, j)} \right].$$

Les charges sont unitaires pour

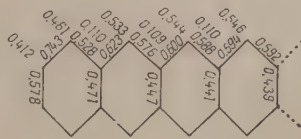
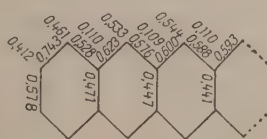
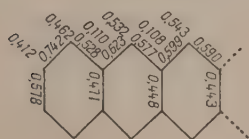
$$c_+ + c_- = 0 \quad \left( 1 \leq j \leq \frac{n}{4}, \text{ type B; } 1 \leq j \leq \frac{n-2}{4}, \text{ type A} \right)$$

$$p_{l,l+1} = \frac{16}{n+2} \cos \varphi_j \sin l \varphi_j \sin(l+1) \varphi_j \left[ \frac{1}{\Delta(c_+, \frac{n}{2}, j)} + \frac{1}{\Delta(c_-, \frac{n}{2}, j)} \right]$$

$$p_{2k-1, \frac{n}{2} + 2k-1} = \frac{4}{n+2} \sin^2 \frac{n\pi}{4} + \frac{4}{n+2} \sin^2(2k-1) \varphi_j \left[ \frac{c_+}{\Delta(c_+, \frac{n}{2}, j)} - \frac{c_-}{\Delta(c_-, \frac{n}{2}, j)} \right]$$

$$\left( 1 \leq k \leq \frac{n+2}{4}, \text{ type A; } 1 \leq k \leq \frac{n}{4}, \text{ type B} \right).$$

3. *Applications.* — Valences et indices de liaison de l'hexacène, de l'heptacène et de l'octacène (squelettes limités à leur partie utile, à compléter par symétrie).



CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à la préparation des acides  $\alpha$  cétoniques aliphatiques.* Note de M. JEAN SCHREIBER, présentée par M. Marcel Delépine.

Mise au point d'une dégradation en milieu acéto-bromhydrique des esters oxalacétiques  $\beta$  substitués conduisant d'une manière simple aux acides  $\alpha$  cétoniques correspondants.

L'hydrolyse et la décarboxylation des esters oxalacétiques  $\beta$  substitués indiquée pour la première fois par Wislicenus <sup>(1)</sup>, constitue la méthode

(<sup>1</sup>) *Ann. Chem.*, 246, 1888, p. 326.



généralement employée pour préparer les acides  $\alpha$  cétoniques aliphatiques



Comme nous l'avons indiqué dans la préparation de l'acide méthylpyruvique <sup>(2)</sup>, il peut être avantageux d'isoler intermédiairement l'anhydride oxalacétique correspondant; mais dans la majorité des cas, hydrolyse et décarboxylation sont effectuées simultanément à l'aide d'un acide minéral dilué. Wislicenus et Arnold <sup>(1)</sup>, Mebus <sup>(3)</sup>, Rasow et Bauer <sup>(4)</sup> utilisent  $\text{SO}_4\text{H}_2$  au 1/10, Neuberg et Peterson <sup>(5)</sup>  $\text{SO}_4\text{H}_2$  à 30 %; Adikes et Andresen <sup>(6)</sup>, Vogel et Schintz <sup>(7)</sup>  $\text{HCl}$  au 1/3. Nous même avons employé le mélange sulfo-chlorhydrique <sup>(8)</sup>; mais aucun des procédés décrits n'est satisfaisant.

En milieu hétérogène l'opération est longue et pénible; ensuite l'extraction de l'acide  $\alpha$  cétonique est laborieuse. D'autre part Vogel et Schintz <sup>(7)</sup> n'arrivent pas à hydrolyser les esters oxalacétiques disubstitués infirmant de ce fait les travaux plus anciens de Mebus <sup>(3)</sup>, Rasow et Bauer <sup>(4)</sup>, de Neuberg et Peterson <sup>(5)</sup>.

Ayant récemment préparé quelques esters oxalacétiques mono et disubstitués <sup>(9)</sup>, nous avons à nouveau étudié leur dégradation en milieu acide homogène.

En effet à l'occasion de la préparation de l'acide benzylpyruvique. P. Cordier <sup>(10)</sup> a signalé qu'il était avantageux d'opérer l'hydrolyse et la décarboxylation de l'ester benzyloxalacétique en milieu acétique par l'acide chlorhydrique à chaud, le mélange étant ainsi homogène. La méthode que nous avons employée s'inspire du même principe, nous avons toutefois utilisé l'acide bromhydrique à la place de l'acide chlorhydrique et réglé la température de telle manière que la distillation de l'acétate d'éthyle se fasse au fur et à mesure de sa formation; ces conditions que nous précisons plus loin, nous ont paru très nettement avantageuses; la décarboxylation de l'ester oxalacétique substitué conduit avec de bons rendements à l'acide  $\alpha$ -cétonique correspondant que l'on distille sous pression réduite. Nous avons mis au point le mode opératoire suivant :

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 253.

<sup>(3)</sup> *Monatshefte f. Chem.*, 26, 1905, p. 483-495.

<sup>(1)</sup> *J. f. Prakt. Chem.*, 80, 1909, p. 87-102.

<sup>(4)</sup> *Biochem. Zeitsch.*, 67, 1914, p. 33-45.

<sup>(5)</sup> *Ann. Chem.*, 555, 1943, p. 41-56.

<sup>(7)</sup> *Helv. Chem. Acta*, 33, 1950, p. 116-130.

<sup>(8)</sup> *Ann. de Chimie*, 12, 1947, p. 84-127.

<sup>(9)</sup> *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 980.

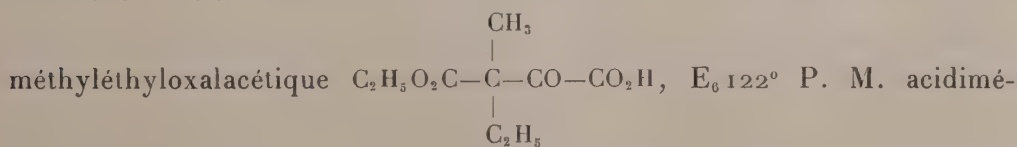
<sup>(10)</sup> *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 849.

Nous introduisons dans un ballon de 50 cm<sup>3</sup> à fond rond, 10 cm<sup>3</sup> d'ester oxalacétique, 20 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial, 10 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse à 40 % d'acide bromhydrique et un grain de pierre ponce. Le ballon est surmonté d'une petite colonne de Vigreux de 10 cm de long, d'une tête de colonne munie d'un thermomètre et d'un réfrigérant descendant à la sortie duquel nous recueillons le distillat. Nous chauffons au bain d'huile à 110-115° et dans ces conditions nous recueillons d'abord quelques gouttes de bromure d'éthyle puis un mélange d'acétate d'éthyle et d'eau  $E=70^{\circ}4$ . Nous maintenons le chauffage jusqu'à ce qu'il ne distille plus d'acétate d'éthyle et éliminons ainsi d'une façon continue pratiquement tout l'alcool estérifié; la décarboxylation s'effectue simultanément dans le ballon. L'opération dure environ deux heures pour les esters oxalacétiques  $\beta$ -monosubstitués, elle peut se prolonger six heures et même davantage pour les esters oxalacétiques  $\beta$ -disubstitués. Il suffit ensuite de distiller lentement sans augmenter la température du bain d'huile et, en s'aidant d'un vide modéré (100 mm de Hg environ) tout l'acide acétique et l'acide bromhydrique en excès. Finalement en écartant la colonne de Vigreux et en poussant le vide on recueille directement l'acide  $\alpha$ -cétonique qui distille avec des rendements pouvant atteindre 80 %.

Nos essais sont résumés dans le tableau ci-dessous :

		Ester oxalacétique (I).	Acide $\alpha$ -cétonique (II).	Éb.	P. F.	P. M. Acid.	P. M. Théor.
		g	g %	°	°		
R = H; R' = C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ...	10	2 = 35	E <sub>14</sub> 91	8	132,2	130	
R = H; R' = C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ...	10	5 = 79	E <sub>4</sub> 97	39,5	171,5	172	
R = CH <sub>3</sub> ; R' = CH <sub>3</sub> ...	12	3,5 = 55	E <sub>15</sub> 74	30	117,1	116	
R = CH <sub>3</sub> ; R' = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ...	10	3 = 53	E <sub>5</sub> 60	30	132,1	130	
R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; R' = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ...	10	0,5 = 8,5	E <sub>6</sub> 74	liq.	145,3	144	

Tous les acides  $\alpha$ -cétoniques ainsi isolés donnent avec le perchlorure de fer en solution alcoolique une intense coloration verte. Nous remarquons que l'hydrolyse et la décarboxylation des esters oxalacétiques  $\beta$ -disubstitués deviennent de plus en plus pénibles quand l'encombrement des substituants augmente. En réduisant la durée de chauffage de l'ester oxalacétique avant distillation nous avons réussi à isoler intermédiairement le semi-ester



trique 204; calculé 202;  $N_D^{19} 1,4670$ ,  $D_4^{20} 1,1282$ ; R. M. trouvé 47, 43; calculé 47, 12; 3,5 g de cet ester soumis à une nouvelle hydrolyse fournissent 1 g d'acide  $\alpha$ -cétonique correspondant. Il suffit donc d'augmenter la durée de chauffage pour obtenir directement les acides  $\alpha$ -cétoniques  $\beta$ -substitués, ce qui confirme les travaux de Mebus, Rasow et Bauer, de Neuberg et Peterson. A notre connaissance l'acide diéthylpyruvique que nous avons ainsi préparé, n'a pas encore été isolé.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action comparée de l'acide periodique sur les sucres stéréoisomères.* Note de MM. PAUL FLEURY, JEAN COURTOIS et ALBERT BIEDER, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans des conditions amenant un ralentissement de la vitesse d'oxydation (milieu fortement acétique ou alcoolique), l'acide periodique peut être utilisé pour différencier les aldohexoses et hexitols stéréoisomères, car la vitesse d'oxydation augmente avec le nombre de groupements  $\alpha$ -glycol-*cis*. Ce fait établit une nouvelle similitude avec le tétracétate de plomb car, en milieu acétique, ces deux réactifs se comportent ainsi d'une façon qualitativement semblable.

L'action oxydante sélective de l'acide periodique sur les composés organiques présente avec celle du tétracétate de plomb une très grande ressemblance. Dans un récent rapport sur ce sujet <sup>(1)</sup> nous avons cherché à marquer les différences qui séparent le comportement de ces deux réactifs; mais cette détermination nous a été rendue très difficile parce que, bien souvent, nous ne pouvions faire état, pour nos comparaisons, que d'essais effectués par des auteurs utilisant exclusivement l'un des deux réactifs et dans des conditions opératoires très dissemblables. En particulier, il nous est apparu que des expériences complémentaires étaient indispensables sur l'activité comparée des deux oxydants vis-à-vis des composés comportant des fonctions  $\alpha$ -glycol stéréoisomères (isomérisie *cis-trans*) : dans ce cas, en effet, le tétracétate de plomb paraît attaquer bien plus rapidement les isomères *cis* que les *trans*, tandis qu'aucune conclusion générale bien nette ne paraît se dégager des expériences publiées dans ce sens avec l'acide periodique.

Nous avons tenté de combler partiellement cette lacune : nous avons fait réagir parallèlement dans un bain d'eau glacée (3 à 4°) l'acide periodique ou le tétracétate de plomb sur trois aldohexoses : glucose, mannose et galactose, et également deux hexitols voisins : mannitol et sorbitol.

Dans un milieu constitué par l'acide acétique anhydre et dans un milieu aqueux contenant 50 % en volume d'acide acétique, les deux oxydants, à 3-4°, se sont comportés qualitativement d'une façon identique. Les stéréoisomères sont attaqués d'autant plus rapidement qu'ils possèdent un plus grand nombre de groupements glycol en *cis*; c'est ainsi que le mannitol avec ses deux groupements *cis* est attaqué plus rapidement que le sorbitol qui ne présente qu'un groupement *cis*.

Dans les deux cas, les hexitols sont oxydés plus rapidement que les aldohexoses, mais ces derniers le sont eux-mêmes à des vitesses inégales; le mannose et le galactose qui, sous forme pyranique, présentent tous les

---

(1) P. FLEURY et J. COURTOIS, *Rapports du VIII<sup>e</sup> Conseil de Chimie Solvay*, Stoops, éditeur, Bruxelles, 1950, p. 279-360.



deux un groupement *cis*, sont attaqués à des vitesses voisines, en 2 mn, pour une molécule d'hexose, 0,65 mol d' $\text{IO}_4\text{H}$  pour le mannose et 0,5 pour le galactose; par contre, le glucose qui n'a pas de groupement *cis* est attaqué bien plus lentement (0,3 mol d' $\text{IO}_4\text{H}$ ).

Ces faits confirment la théorie de Criegee <sup>(2)</sup>. Celui-ci admet que le premier stade de la réaction est la combinaison de l'un ou l'autre des deux oxydants au groupement fonctionnel  $\alpha$ -glycol, combinaison qui se fait plus aisément quand les deux hydroxyles sont situés dans le même plan.

Nos expériences en milieu acétique nous permettent donc de conclure que, dans des conditions comparables, le comportement de l'acide périodique vis-à-vis des stéréoisomères est semblable à celui du tétracétate de plomb. Si cette propriété avait jusqu'ici été difficile à observer c'est, probablement, parce que les expériences avec l'acide périodique étaient presque constamment exécutées en milieu aqueux, à la température ordinaire. En effet, l'emploi de l'acide acétique a pour résultat de ralentir très fortement la vitesse de la réaction et il semble que ce soit ce ralentissement qui constitue la cause principale des résultats observés. En effet, nous avons pu amener un ralentissement analogue en remplaçant l'acide acétique par un alcool (méthylique, éthylique, propylique). Or, des essais à 3-4° dans l'éthanol à 70 % ont permis d'obtenir des résultats identiques, qualitativement, à ceux relevés en milieu acétique avec les mêmes corps. Les écarts entre stéréoisomères *cis* et *trans* sont même plus accentués (en 10 mn, pour une molécule d'hexose, 0,08 mol d' $\text{IO}_4\text{H}$  pour le glucose, 0,44 pour le mannose et 0,30 pour le galactose).

Notons d'ailleurs, qu'en milieu exclusivement aqueux, mais en opérant à 3-4°, il est possible d'observer, dans les premières minutes de la réaction, les différences caractéristiques que nous signalons entre les stéréoisomères, mais atténuées.

Enfin, si au lieu d'opérer en milieu acide (pH 1,6), nous travaillons au voisinage de la neutralité (pH 6,5 en milieu phosphatique), la vitesse d'oxydation, à 3-4°, de chacun des trois oses est, au voisinage du début, modifiée différemment : celle du mannose est très accélérée (2 mn : 3,89 mol  $\text{IO}_4\text{H}$  consommé P. I.), tandis que celles du glucose et du galactose deviennent voisines (glucose : 1,77 mol P. I.; galactose : 1,80 mol P. I.).

Notre hypothèse permet également d'interpréter ce fait en admettant qu'en milieu acide les oses réagissent surtout sous forme pyranique et, en milieu neutre, sous forme linéaire. Cette décyclisation a pour résultat, en effet, de faire apparaître un nouveau groupement *cis* pour le mannose tandis que les autres n'en présentent à ce dernier état qu'un seul.

---

(2) R. CRIEGEE, *Sitzungsber. Gesell. Naturwissen. Marburg*, 69, 1934, p. 25.

Si nos résultats étaient généralisés, l'utilisation pour l'acide periodique de milieux fortement alcooliques nous fournirait un moyen commode pour distinguer, par une étude comparative, les isomères *cis* et *trans* dans la série des sucres.

GÉOLOGIE. — *Existence du faciès purbeckien sur le Causse Méjean dans la région de La Parade (Lozère)*. Note de M. **PIERRE DONZE**, transmise par M. Maurice Gignoux.

La présence d'un faciès purbeckien typique indique qu'une émergence s'est produite au Portlandien dans la région de La Parade; tandis que les dernières assises du Causse se sont déposées dans une mer en transgression.

A 500 m environ au Nord du hameau de La Borie, la route de Meyrueis à Sainte-Énimie traverse les formations portlandiennes affectées d'un pendage N faible. En ce point, il est possible de relever une coupe d'un grand intérêt pour l'étude du Jurassique supérieur de la région. On note successivement de bas en haut :

- 1° Bancs de calcaire gris clair pseudoolithique avec Miliolidés.
- 2° Calcaire dolomitique gris contenant des Gyrogonites de *Chara*.
- 3° Calcaire dolomitique passant latéralement à une dolomie pulvérulente.
- 4° Calcaire compact à petits cailloux noirs.
- 5° Calcaire gris avec tiges et Gyrogonites de *Chara*, Ostracodes et petits Gastropodes. A la base, on observe de gros cailloux sapropéliens bleu-noir et marron constituant parfois de véritables blocs.
- 6° Brèche calcaire et marnes vertes.
- 7° Calcaire sublithographique à Gyrogonites de *Chara* et petits cailloux noirs.
- 8° Calcaire marneux en plaquettes. En certains points, ces calcaires sont fossilifères et fournissent une faune saumâtre.
- 9° Alternance de bancs calcaires compacts, pseudoolithiques, oolithiques ou dolomitiques, avec Miliolidés, Textularidés, *Pseudocyclamina* sp., *Coprolithus salevensis* Paréjas et *Clypeina jurassica* Favre. Cette dernière formation, dont l'épaisseur est d'environ 20 m, constitue l'ultime assise du Causse Méjean.

Ainsi, sur une épaisseur totale approximative de 2 m, la coupe précédente met en évidence la présence d'un véritable faciès purbeckien tel qu'on le connaît dans le Jura méridional, la Basse-Provence et la région de Nice. L'émergence se manifeste dès le niveau 2 par les habituels calcaires lacustres à *Chara*, les marnes vertes, les brèches à cailloux noirs et à cailloux multicolores, tandis que la formation 9 marque le retour au régime marin franc.

Quant à préciser d'une manière exacte, à l'intérieur du Portlandien, la date de l'émersion, il ne peut en être question tant que l'étude de la macrofaune saumâtre et celle de la microfaune n'auront pas été achevées.

GÉOLOGIE. — *De l'existence de deux phases prairiales tardi-glaciaires et de l'influence de l'altitude dans les domaines paléosilvatiques des Alpes françaises.*

Note de M<sup>lle</sup> JEANNE BECKER, transmise par M. Pierre Pruvost.

L'étude palynologique des tourbes flandriennes recueillies dans une centaine de sondages étagés entre 233 et 2 460 m, du Lac Léman aux versants Sud de l'Ubaye, me permet de préciser les premiers stades de l'évolution forestière dans les deux domaines définis précédemment <sup>(1)</sup>. Il m'a été possible de distinguer :

1. TARDIGLACIAIRE. — 1<sup>o</sup> Phase prairiale à *Artemisia-Helianthemum-Graminées*, auxquels s'ajoutent en proportions plus faibles Chénopodiacées, Caryophyllacées et localement *Hippophaë rhamnoides*. Au Tardiglaciaire cette végétation a conquis les étendues laissées libres par le retrait wurmien; elle semble contemporaine de la toundra ancienne à *Dryas* nordique et vraisemblablement du stade de Buhl-Vizille (vers — 11 500 à — 10 000). Cette phase a été reconnue à la base de quelques sondages dans des dépôts purement marneux.

2<sup>o</sup> Phase subarctique du *Bouleau* et du *Pin*, caractérisée par une augmentation brusque des pollens silvatiques. L'extension de la forêt s'est faite en deux étapes, avec prédominance du *Bouleau* d'abord suivie par le règne incontesté des Pins. A côté de quelques rares pollens de Chêne, de Coudrier et d'Aulne, les plantes herbacées ne jouent plus qu'un rôle subordonné pendant cette phase qui correspond à l'Alleröd (vers — 10 000 à — 9 000). La sédimentation a subi un changement notable : elle a été assurée par les nombreux organismes vivant dans les lacs, ce qui a conduit à la formation de craie lacustre contenant des substances humiques en proportions variables.

3<sup>o</sup> Phase de recul de la forêt, liée à un nouveau développement des formations prairiales à *Artemisia* et Graminées et à une diminution des fréquences polliniques des Pins et du *Bouleau*. La forêt est devenue moins dense pendant cette période qui me paraît correspondre à la toundra récente à *Dryas* nordique et au stade de Gschnitz (vers — 9 000 à — 8 500).

L'existence de ces trois phases qui sont un reflet des changements survenus dans le climat du Tardiglaciaire confirme qu'à la fin du Wurm des Alpes françaises, tout comme en d'autres points du massif alpin,

---

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1331.



il y eut plusieurs stades de réavancée glaciaire séparés par des retraits notables.

2. POSTGLACIAIRE. — Durant la phase 4, *Pin-Bouleau* (vers — 8 500 à — 6 500), les Pins prédominants sont accompagnés de *Bouleau* qui marque une poussée après le déclin de l'*Artemisia*. A la fin de cette phase s'établit une différenciation double : en latitude, déjà décrite <sup>(2)</sup>, et en altitude.

A. Dans le domaine Nord, cette dernière se traduit au-dessus de 800 m par un pourcentage de Pins assez élevé dans la phase de la *Chênaie mixte*; le *Hêtre* ne se développe guère durant la phase du *Sapin* au cours de laquelle l'*Épicéa* demeure discret pour devenir prédominant dans la phase terminale. Dans ce même domaine, au-dessous de 800 m, l'histoire forestière reste proche de celle de type classique et se termine par une forêt diversifiée notamment avec *Noyer* et *Châtaignier*.

B. Dans le domaine Sud où, ainsi qu'il a été dit, la prédominance des Pins reste constante, les tourbières n'existent qu'au-dessus de 800 m.

La limite altitudinale de 800 m reste donc en fin de compte un élément important de la différenciation des faciès palynologiques dans les Alpes françaises.

GÉOLOGIE. — *La couverture mésozoïque du Massif cristallin à l'Est du Pelvoux.*

Note de M. PAUL GIDON, transmise par M. Léon Moret.

Cette couverture est surtout remarquable par la présence de grès grossiers à faciès « Verrucano » à la base du Trias et de brèches intraformationnelles dans les calcaires du même âge qui les recouvrent, autrefois attribuées au Lias bréchique.

La couverture mésozoïque du massif du Pelvoux montre des particularités intéressantes dans la région du lac de l'Eychauda, d'où l'on peut, atteindre, soit le véritable mésozoïque autochtone, grâce à la fenêtre percée dans l'« écaille de l'Eychauda » <sup>(1)</sup>, soit le Secondaire sous-jacent à la « zone du Flysch des Aiguilles d'Arves » (roc et col de Montagnole, vallon du Tabuc).

Sans entrer dans le détail, qui trouvera place ailleurs, de la stratigraphie du Trias, notons que cet étage débute par des grès grossiers, conglomératiques et quartziteux, parfois riches en éléments verts et rouges, provenant du massif du Pelvoux et à aspect de « Verrucano ».

C'est donc au Trias que doivent être attribués les énormes blocs du fond du vallon du Grand Tabuc, dont M. Gignoux et L. Moret <sup>(2)</sup> faisaient

<sup>(2)</sup> *Loc. cit.*, p. 1331.

<sup>(1)</sup> P. GIDON et J. DEBELMAS, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 495.

<sup>(2)</sup> *Trav. Lab. Géol. Univ. Grenoble*, 22, 1938, p. 47.

du verrucano. Remarquons que plus au Sud (Synclinal d'Ailefroide), on trouve de vrais quartzites d'une blancheur parfaite.

Un deuxième caractère qui ne surprend guère est l'absence pratiquement totale des gypses et presque totale des cargneules. Les raisons en sont évidemment tectoniques <sup>(3)</sup>. Comme les schistes sont, eux aussi, très rares, ce sont les calcaires et dolomies qui reposent sur les grès. A leur sujet, il faut remarquer la fréquence des brèches intraformationnelles, qui en constituent de beaucoup l'élément dominant.

La présence de ces brèches triasiques considérées par P. Termier comme des « brèches du Télégraphe », alors réputées liasiques, a abouti à une cartographie qui interprète la région d'une façon totalement erronée, notamment aux crêtes de l'Yret et autour du dôme de Monetier.

Le Trias se termine uniformément par des calcaires noirs, largement spathiques et d'aspect moiré.

Le Lias nous a montré l'an dernier un aspect très néritique <sup>(4)</sup>. J'en ai repris l'étude cette année et j'ai pu constater qu'en allant de l'Est (lac de l'Eychauda) à l'Ouest (pic de la Feste), ce Lias d'abord calcaire mais un peu quartziteux passe progressivement à des grès et à des quartzites à patine rouille très semblables à ceux du Trias. Ces dépôts sont comparables à la fois aux « grès singuliers » décrits par E. Ritter <sup>(5)</sup> au col des Fours et aux grès quartziteux qu'ont fait connaître H. Schöeller <sup>(6)</sup> à la Pointe des Fours et Ed. Paréjas <sup>(7)</sup> dans le Synclinal de Chamonix et au Mont Joly.

On sait maintenant que, contrairement à l'opinion de Ritter, les grès singuliers ne sont pas Rhétiens, mais sont probablement liés au Lias moyen, de même les grès quartziteux de H. Schöeller et Ed. Paréjas se rencontrent dans le Lias schisteux. Dans la « fenêtre de l'Eychauda », on peut noter que les calcaires à Bélemnites et Pentacrines existent seuls au voisinage du lac, à la langue du glacier. Les grès et quartzites apparaissent en intercalations à la partie supérieure des calcaires 500 m plus à l'Ouest, un peu à l'Est et au-dessous du point 3039 I. G. N. de la crête des Grangettes. Ils y sont surmontés d'un calcaire très semblable à celui de la base et contenant aussi des Bélemnites. Enfin, 1500 m plus loin vers le Sud-Ouest, au pic de la Feste, le sommet du Lias a disparu par érosion, mais ce sont les quartzites et non plus des calcaires qui reposent sur les calcaires noirs moirés du sommet du Trias.

---

<sup>(3)</sup> M. GIGNOUX et L. MORET, *Géologie Dauphinoise*, p. 75, fig. 10.

<sup>(4)</sup> P. GIDON et J. DEBELMAS, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 495.

<sup>(5)</sup> *Bull. Serv. Carte Géologique de France*, n° 60, 9, 1897; M. GIGNOUX et L. MORET, *C. R. Som. Soc. Géol. France*, 14, 1929, p. 17.

<sup>(6)</sup> *Bull. Serv. Carte Géologique de France*, n° 173, 33, 1929.

<sup>(7)</sup> *Eclogæ Geolog. Helvetiæ*, 19, n° 2, 1925, p. 420.

Ainsi les grès et quartzites qui se montrent à la base du Lias vers l'Ouest et près de son sommet à l'Est de la coupe, témoignent d'une lente régression, ultime résistance d'une crête vindélicienne condamnée à l'effondrement.

Sa disparition définitive dans le fond de l'avant-fosse alpine amène ensuite le dépôt d'épaissés couches de schistes noirs, dont un niveau, sous la crête des Grangettes, m'a fourni quelques Ammonites. Leur détermination permettra peut-être de planter un nouveau jalon dans la stratigraphie encore si mal connue de ces « Terres noires ».

PHYSIQUE DU GLOBE. — *L'absorption du rayonnement solaire ultraviolet et la température de la haute atmosphère vers 100 km d'altitude. Note (\*)* de M. JUNIOR GAUZIT, présentée par M. Jean Cabannes.

L'énergie cinétique moyenne que possèdent les atomes d'oxygène dans la haute atmosphère, au moment de leur création par photodissociation des molécules, correspond à une température élevée, qui croît de 800 à 3800° K environ entre 90 et 130 km.

Il est possible de préciser les conditions dans lesquelles des atomes possédant une grande énergie cinétique sont créés, comme je l'ai montré <sup>(1)</sup>, pendant le jour, dans la haute atmosphère, par dissociation photochimique des molécules d'oxygène.

Cette dissociation a été étudiée par différents auteurs, en particulier par R. Penndorf <sup>(2)</sup>. Bien que plusieurs facteurs, qui interviennent dans ce problème, soient encore mal connus, il semble que les résultats de Penndorf correspondent sensiblement à la réalité. On peut en déduire l'épaisseur d'oxygène moléculaire, ramenée aux conditions normales, qui se trouve dans la haute atmosphère au-dessus de diverses altitudes comprises entre 90 et 130 km et ensuite l'absorption exercée à ces altitudes sur le rayonnement solaire incident. J'ai fait le calcul pour le cas que Penndorf désigne, dans son Mémoire, par la lettre (c) et dans lequel il admet notamment que le Soleil est au zénith du lieu considéré et rayonne comme un corps noir de température égale à 5 500° K. Comme Penndorf, pour des raisons de commodité, j'ai divisé l'atmosphère supérieure en tranches de 5 km d'épaisseur et, d'autre part, j'ai considéré, pour les longueurs d'onde comprises entre 1750 Å et 1200 Å, des intervalles spectraux larges de 50 Å, dans lesquels j'ai admis

(\*) Séance du 22 octobre 1951.

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 134; *Ann. Géophys.*, 1, 1945, p. 233 ou *Publications de l'Observatoire de Lyon*, 4, n° 15.

<sup>(2)</sup> *J. Geophys. Res.*, 54, 1949, p. 7.



une valeur moyenne pour le coefficient d'absorption de l'oxygène moléculaire.

Chaque molécule d'oxygène absorbant un quantum de fréquence  $\nu$  se dissocie en donnant deux atomes possédant chacun une énergie cinétique égale à  $1/2(h\nu - h\nu_0)$ ,  $\nu_0$  étant la fréquence du début de la bande de Schumann-Runge. D'après les calculs précédents, on peut évaluer l'énergie cinétique moyenne cédée, à chaque altitude, aux atomes d'oxygène au moment de leur création par photodissociation, ou encore la température moyenne qui correspond à cette énergie cinétique. Cette température est celle qui s'établirait dans chaque couche élémentaire de la haute atmosphère s'il n'existait aucun autre effet produisant un gain ou une perte de chaleur. Le résultat des calculs est surprenant : on obtient une température de 800° K environ entre 90 et 95 km d'altitude et un accroissement rapide jusqu'à 3 800° K vers 130 km. Puisque les températures régnant effectivement à ces altitudes sont, selon toute vraisemblance, beaucoup plus faibles, nous mettons en évidence la perte importante de chaleur (par rayonnement, conduction ou convection), qui se produit dans ces régions de la haute atmosphère.

ÉLECTRICITÉ ATMOSPHÉRIQUE. — *Enregistrement des atmosphériques à bord du « Commandant Charcot », Campagne 1950-1951. Note (\*) de MM. ROBERT BUREAU et JEAN-JACQUES VAURY, présentée par M. Pierre Lejay.*

La 3<sup>e</sup> campagne antarctique (1950-1951) du *Commandant Charcot* <sup>(1)</sup> a été suivie d'une croisière à travers le Pacifique. Cette croisière autour du monde a permis d'intéressantes remarques sur la localisation des parasites atmosphériques dans des régions jusque-là rarement étudiées.

La croisière 1950-1951 du *Commandant Charcot* a comporté les étapes suivantes :

Octobre 1950 : Brest, Alger, Port-Saïd, Djibouti;

Novembre 1950 : Djibouti, Diego-Suarez, Fremantle;

Décembre 1950 : Fremantle, Hobart, Terre Adélie;

Janvier-février 1951 : Croisière devant la Terre Adélie et retour à Hobart;

Mars 1951 : Hobart, Melbourne, Nouméa, Papeete;

Avril 1951 : Papeete, Clipperton, Panama;

Mai 1951 : Panama, Fort de France, Brest.

Les enregistreurs étaient les mêmes qu'au cours de la croisière précé-

---

(\*) Séance du 22 octobre 1951.

(1) Pour les deux premières, voir R. BUREAU et M. BARRE, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 525; 231, 1950, p. 975.

dente (enregistreurs du niveau moyen et goniomètre cathodique). Voici quelques résultats que nous en avons tirés.

1. *Foyers continentaux africains.* — De Port-Saïd à Djibouti et à Diego-Suarez (octobre et novembre 1950), les sources ont été goniométrées presque toutes à l'Ouest, le jour et la nuit, et ont confirmé la prédominance des foyers continentaux africains; elles concorderaient avec des foyers en Abyssinie et en Afrique centrale.

Dans l'Océan Indien, les sources nocturnes attribuables au foyer africain (dans le cas présent il s'agirait vraisemblablement du foyer centre africain) ont été très marquées jusqu'au voisinage immédiat de l'Australie; elles semblent jouer le rôle de deuxième foyer nocturne qui revient en Europe et en Afrique du Nord-Ouest aux foyers américains.

2. *Foyers continentaux américains.* — Ces foyers se sont retrouvés en hiver et se sont localisés au Brésil et peut-être aussi à l'Équateur.

3. *Pacifique occidental.* — Sa traversée a permis de recueillir, dans une région jusqu'ici rarement explorée en ce qui concerne les atmosphériques, une documentation d'où nous extrayons les résultats ci-après :

a. Toute la partie occidentale du Pacifique comprise entre les côtes d'Asie et d'Australie d'une part, et approximativement le méridien 120° Ouest d'autre part, a paru agir comme une immense source diffuse d'atmosphériques, la répartition de ceux-ci étant à peu près uniforme dans les différents fuseaux de longitude.

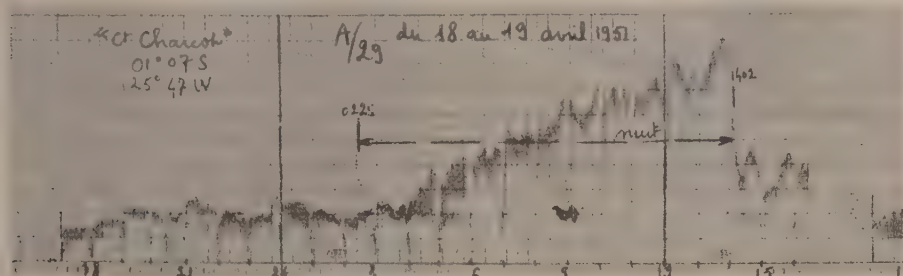
Ce fait a été mis en évidence par une série d'enregistrements de parasites effectués dans le Pacifique Central, à un moment où l'action des sources américaines ne se faisait pas encore sentir. Ces enregistrements ont été assez souvent caractérisés par une montée à peu près linéaire du niveau des parasites de nuit, débutant avec le coucher du Soleil (*figure*); nous attribuons cet effet au fait que la ligne d'ombre au coucher du Soleil franchissait successivement les différents archipels du Pacifique, qui agissaient comme autant de points de condensation des orages atmosphériques. Cette explication trouve d'ailleurs une confirmation dans le fait que, lors du passage du *Commandant Charcot* dans ces zones d'archipels, des orages atmosphériques locaux ont été perçus à l'enregistreur d'atmosphériques et observés visuellement, de façon quasi permanente. Nous reproduisons ci-après un enregistrement type de cette montée linéaire (journée du 18 au 19 avril 1951, position 1° Sud, 126° Ouest) (*figure*).

Il est possible que cette allure régulière soit déformée certains jours par le passage d'une perturbation dynamique due au conflit des masses d'air.

b. L'heure où les atmosphériques présentent leur maximum d'activité sur les sources du Pacifique (qu'il s'agisse de convection due à la présence des archipels ou de véritables sources océaniques) semble se produire

souvent beaucoup plus tard que sur les foyers continentaux connus : ce maximum d'activité paraît avoir lieu vers 17 ou 18 h locales.

c. Des sources d'atmosphériques ont été décelées en Amérique du Nord. Elles étaient vraisemblablement situées à une latitude assez élevée, sans doute aux États-Unis. Ces sources se manifesteraient déjà à la fin du mois d'avril.



d. De Clipperton à Panama et à Fort-de-France, les courbes de niveau moyen ont présenté des variations quotidiennes tantôt calmes (relevant donc des foyers lointains), tantôt agitées (avec atténuation des minima du coucher et du lever du Soleil) et dues à des sources régionales dont la formation peut être attribuée à la fois à l'influence continentale et à l'influence dynamique (fronts froids).

4. *Influence des perturbations dynamiques de l'atmosphère.* — L'influence continentale ne saurait non plus expliquer, à elle seule, les niveaux très élevés, constatés à diverses reprises dans les ports de basse latitude et se modérant très rapidement lorsque le bâtiment reprend la mer; en effet, au cours de la troisième campagne, certains séjours dans les ports ont été marqués par des périodes de calme, même en plein été austral, alors qu'ils ont été précédés ou suivis d'atmosphériques violents en mer. (Exemple : séjour à Hobart, Fremantle.) Là aussi, l'influence dynamique peut jouer un rôle capital.

PALÉONTOLOGIE. — *Un Cirripède acrothoracique du Crétacé* : *Rogerella lecointrei*, n. g., n. sp. Note de M<sup>lle</sup> ROSELINE DE SAINT-SEINE, transmise par M. Pierre Pruvost.

Les Cirripèdes acrothoraciques ne semblent pas connus au Crétacé, ni actuellement sur les Echinides. L'auteur décrit un Acrothoracique creusant des loges dans des tests d'Echinides, du Cénomaniens au Maëstrichtien.

De nombreux Échinides de la Craie présentent des perforations en virgule, s'ouvrant dans des loges creusées dans l'épaisseur du test. Ces loges sont droites ou arquées, effilées à une extrémité, arrondies à l'autre; leur



longueur varie de 0,5 à 3 mm environ. L'un ou les deux bords de l'ouverture sont parfois garnis de bourrelets partant de l'extrémité effilée et l'obstruant; ces bourrelets sont formés de lamelles calcaires irréguliè-



Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.

1. *Rogerella lecointrei* : holotype, gr.  $\times 12$  (Ch. cl.). — 2. *Rogerella lecointrei* : holotype et cotypes. Phot., gr.  $\times 4$ . — 3. Loges de *Rogerella* sur *Micr. cortestudinarium* Gdf., de Criel (S. I.), Ec. Mines, coll. Morgan, n° 512-A; gr.  $\times 2,4$ .

rement boursoufflées, disposées obliquement, et paraissant représenter des stades de croissance; ils se prolongent à l'intérieur de la loge, lui constituant une paroi propre. Fragile et peu adhérente au test sous-jacent, leur partie externe manque le plus souvent.

L'étroite analogie de ces loges avec celles des *Trypetesa* (= *Alcippe*) et *Lithoglyptes* actuels ne permet pas de douter qu'elles fussent les habi-

tacles de Cirripèdes acrothoraciques. Je propose pour ces organismes le nom de *Rogerella lecointrei*, n. g., n. sp.

DIAGNOSE DU GENRE : *Cirripède acrothoracique creusant dans des tests d'Échinides des loges prolongées par un bourrelet externe simple ou double.*

DIAGNOSE DE L'ESPÈCE : celle du genre, jusqu'à division de celui-ci.

GÉNOTYPE : sur *Micraster fastigiatus* Gauthier, du Sénonien de Muizon (Marne) (Fac. Sc. Paris, coll. Lambert, n° 1012).

Les *Rogerella* sont nombreuses sur les *Micraster*, *Echinocorys* et formes voisines. Leurs loges partent souvent des pores ambulacraires, où pouvaient s'abriter les larves avant de creuser leur habitacle propre; mais elles se disposent aussi, apparemment au hasard, sur les faces dorsales des tests et leurs parties saillantes : carènes, rostres, lèvres. Un même test peut en présenter une trentaine. On en trouve aussi sur *Holaster*, *Conulus*, *Discoidea*, etc. Rares chez les Réguliers, elles me paraissent toutefois causes de certaines perforations de tubercules de *Cidaridæ*.

Le genre, abondant dans tout le pourtour du Bassin anglo-parisien, du Cénomanien au Maëstrichtien compris, existait aussi dans les Charentes, en Provence, à Santander et à El Kantara.

Il paraît probable que les *Rogerella* s'établissaient, non sur Échinides vivants, mais sur tests vides. En effet, les plaques atteintes ne présentent aucune réaction; de plus, certaines loges de *Rogerella* ont traversé, avant d'atteindre l'Oursin, des valves inférieures de *Dimyodon* fixées sur celui-ci.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *A propos de la réversibilité des processus de vernalisation.* Note de M. ROBERT DUPERON, présentée par M. Raoul Combes.

L'Orge carrée d'hiver manifeste un besoin absolu de vernalisation pour monter et épier, mais non pour former ses primordia floraux. En outre, un traitement par la chaleur consécutif à celui de vernalisation ne semble pas annihiler les effets du froid : l'existence du processus dit de « dévernalisation » paraît donc contestable.

La possibilité de « dévernaliser » par la chaleur une semence ou une jeune plante, préalablement vernalisée par le froid, est actuellement fort controversée. Un certain nombre d'auteurs, parmi lesquels Gregory et Purvis <sup>(1)</sup>, Lang et Melchers <sup>(2)</sup>, Efeikin <sup>(3)</sup>, admettent, à la suite de leurs expériences, la réversibilité des processus de vernalisation sous l'influence d'une température élevée (30-35° pendant 5 à 7 jours). Par contre, la plupart des agrobiologistes russes, et notamment Avakian <sup>(4)</sup>, critiquent

<sup>(1)</sup> *Vernalization and Photo periodism*, Waltham., Mass., U. S. A., 1948.

<sup>(2)</sup> *Z. Nat. Forsch.*, 2, 1947, p. 444-449.

<sup>(3)</sup> *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 56, 1947, p. 95-97.

<sup>(4)</sup> *Agrobiologija S. S. S. R.*, n° 6, 1949, p. 41-49.

cette manière de voir : les résultats de leurs recherches les conduisent à penser que les modifications physico-chimiques entraînées par la vernalisation sont irréversibles et définitivement acquises pour le végétal : aucun traitement par la chaleur ne saurait alors supprimer les propriétés induites par l'influence du froid.

Avakian explique l'erreur d'interprétation des auteurs soutenant l'existence de la dévernalisation, de la façon suivante : dans les expériences d'Efeikin, par exemple, les sujets subissent l'action du froid pendant une période *trop courte*; ils sont incomplètement vernalisés. Or, pratiquement, ceci passe inaperçu car, semés au printemps, de tels sujets trouvent dans le milieu extérieur une température suffisamment basse (de l'ordre de 10° C) pour terminer leur cryophase.

Mais, et c'est là le point essentiel de la critique d'Avakian, dans les expériences de « dévernalisation », l'application d'une température élevée (30-35°) *consécutive* à un traitement par le froid *insuffisant*, supprime radicalement l'aptitude qu'a le sujet à achever *ultérieurement* son stade de vernalisation. Ainsi, la chaleur empêcherait l'achèvement d'une cryophase incomplètement réalisée, mais ne saurait annihiler les propriétés particulières d'un végétal pleinement vernalisé.

Telles sont les positions actuelles en face du problème de la dévernalisation.

En vue de dissiper l'incertitude qui pèse sur cette question, nous entreprenons une série d'expériences dont les premières, exposées ici, sont destinées à orienter les recherches ultérieures.

*Expériences menées avec l'Orge carrée d'hiver.* — Des semences d'Orge carrée d'hiver sont vernalisées à la température de + 2° C. Pour éviter l'objection majeure de la critique d'Avakian, l'action du froid artificiel a été maintenue pendant 50 jours, soit durant une période deux fois plus longue que celle habituellement considérée comme suffisante pour la vernalisation des céréales d'hiver (3 à 4 semaines). Dans ces conditions, nous pensons avoir obtenu des semences pleinement vernalisées.

Les graines ainsi traitées sont alors semées en pots :

Une première série de pots est conservée pendant 6 jours dans une étuve vitrée, exposée à la lumière naturelle, et réglée à une température de + 20° C (lot I).

Une deuxième série de pots est placée dans des conditions semblables, mais à une température de + 32° C (lot II).

Ces deux séries comprennent donc les sujets subissant le traitement de « dévernalisation » par la chaleur; l'une à une température douce + 20° C, l'autre à une température plus élevée + 32° C.

Une troisième série de pots, contenant des semences vernalisées, est soumise aux mêmes conditions d'éclairement que les précédentes, pendant



le même laps de temps, mais à une température moyenne de 14-16° C. Ce sont les sujets vernalisés non traités par la chaleur (lot III).

Enfin, des semences témoins (graines non vernalisées), germant en pot, sont abandonnées dans des conditions semblables à celles du lot III (lumière naturelle diffuse, température 14-16°) pendant une durée égale (lot IV).

Le 26 avril, les sujets de toutes les séries sont transplantés en pleine terre à Meudon (Seine-et-Oise). Au moment de cette opération, les sujets traités par la chaleur (lots I et II) présentaient une taille (10 à 15 cm) plus élevée que celle des sujets vernalisés (III) et témoins (IV) (5 à 8 cm).

À partir de cette date, tous les végétaux se sont développés dans des conditions normales. Des observations fréquentes, accompagnées de dissection sous le microscope, nous ont permis de relever les faits suivants :

a. Les sujets du lot IV (témoins non vernalisés) demeurent acaules et stériles pendant toute la saison (26 avril-1<sup>er</sup> octobre). Ils présentent un tallage considérable et prennent un aspect touffu. Cependant, les dissections montrent, dès juillet, la présence d'ébauches d'épis. Mais ces dernières ne peuvent se développer en épis normaux.

Ainsi, l'influence des basses températures ne semble pas indispensable au passage de la phase végétative à la phase de reproduction, mais plutôt à la « montée » et au développement des ébauches en épis.

b. Les sujets des lots III (vernalisés) et des lots I et II (vernalisés, puis traités par la chaleur), *épient ensemble* vers le 30 juin. Dans les trois séries, les épis sont normaux et la maturation des graines a lieu dans la première quinzaine d'août. De ces quelques faits il ressort qu'un traitement par la chaleur, consécutif à une *vernalisation longue* (et complète), ne semble pas annihiler, même partiellement, les effets du froid.

L'existence du processus dit de « dévernalisation » nous paraît donc contestable.

PHYSIOLOGIE CELLULAIRE. — *Influence de l'anoxie sur la caryocinèse dans la cellule végétale*. Note de M<sup>lle</sup> PIERRETTE LAMARDELLE, transmise par M. Robert Courrier.

Dans les méristèmes de *Triticum vulgare*, la privation d'oxygène produit des anomalies de la caryocinèse comparables à celles habituellement rencontrées sous l'influence de divers agents physiques et chimiques.

Nos précédentes recherches sur l'accumulation de stades préprophasiques dans les méristèmes radiculaires de *Triticum vulgare*, soumis à l'action de divers toxiques (<sup>1</sup>), nous ont amenée à étudier, dans les mêmes conditions,

---

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1540.

l'action d'une anoxie relative et à observer l'influence exercée par cet agent sur la caryocinèse.

Nous avons effectué nos expériences : 1° sur des racines de *Triticum vulgare* (var. Vilmorin 27) de 3 à 4 cm de longueur; 2° sur des grains de *Triticum vulgare*, gonflés 24 h puis germés durant le même temps en boîtes de Petri. Les deux lots, placés sur du papier filtre humide, ont été maintenus en vase clos dans des milieux appauvris en oxygène ainsi réalisés :

1° couche épaisse d'eau distillée bouillie;

2° atmosphère d'azote ou d'hydrogène (bouteilles du commerce; purification avant l'expérience);

3° dépression (vide maximum étudié : vide de la trompe à eau = pression de 34 mm de mercure).

Les observations ont été faites, soit directement après écrasement au carmin acétique, soit après fixation au Bouin et coloration à l'hématoxyline ou au Feulgen-vert lumière.

I. Sous hydrogène et azote, sous pression de 34 mm et sous une couche d'eau, les résultats obtenus ont été comparables.

*Radicules de 3 à 4 cm.* — Nous avons observé : A. Un arrêt de la croissance, le temps de résistance à l'anoxie variant selon les traitements utilisés : racines tuées après séjour de 24 h dans l'hydrogène, 48 h dans l'eau bouillie, en atmosphère d'azote et sous pression de 34 mm.

B. Diverses anomalies de la caryocinèse, apparaissant en fonction du temps de traitement :

a. des tropocinèses à côté de cinèses bien orientées (dès 2 h dans le vide et 4 h dans l'azote);

b. une disparition progressive des cinèses normales;

c. une contraction considérable des chromatides, donnant les aspects cruciformes caractéristiques de la colchicine;

d. des stathmocinèses (avec conservation des fibres fusoriales);

e. une accumulation de stades préprophasiques.

Nous avons pu noter que, dans tous les cas étudiés, les fibres fusoriales souvent épaissies, quelquefois très dissociées, ne constituaient pas un fuseau cohérent, mais étaient toujours présentes. Les chromosomes étaient dispersés sur les fibres auxquelles ils restaient attachés et leurs mouvements n'étaient pas synchronisés. Nous avons observé occasionnellement quelques noyaux tétraploïdes, mais jamais de stathmocinèses itératives, puisque les préprophases étaient bloquées.

*Embryons de 48 h.* — Dans les mêmes conditions, les embryons ont résisté plus longtemps à la privation d'oxygène que les racines déjà développées : 36 h sous une pression de 34 mm de mercure, 3 jours dans l'eau bouillie, 4 jours en atmosphère d'hydrogène. Nous avons observé l'arrêt du développement accompagné au bout de 24 h d'un gonflement des

coléoptiles et des coléorhizes, ainsi que les mêmes anomalies de la caryocinèse que précédemment.

II. Au-dessus d'une pression de 80 mm de mercure, les embryons et les racines ont continué normalement leur croissance pendant plusieurs jours.

III. Sous une pression de 80 mm de mercure, nous avons noté un ralentissement du développement et, chez les embryons, un gonflement des coléoptiles et des coléorhizes; les gemmules et les radicules avaient atteint une longueur de 5 à 6 mm après 5 jours. A cette date, nous avons observé une diminution du nombre des cinèses, quelques tropocinèses, une légère contraction chromosomique, des stades préprophasiques.

Les résultats suivants découlent de cette série d'expériences :

1° Les embryons et les racines de *Triticum vulgare* résistent un certain temps à l'anoxie qui n'entrave pas complètement le déclenchement des mitoses.

2° L'anoxie, comme certains poisons respiratoires, provoque des anomalies de la caryocinèse. Dans une certaine mesure, les perturbations sont analogues à celles que l'on obtient par l'action d'agents chimiques et physiques très variés <sup>(2)</sup>. On observe nettement une gradation des perturbations en fonction du degré de sévérité du traitement. Cette échelle est la même qu'avec beaucoup d'agents chimiques.

3° A un premier stade, l'action est la même puisque l'anoxie provoque des tropocinèses, mais, par la suite, nous observons une différence relative à la conservation du fuseau. L'absence des fibres fusoriales est indépendante des anomalies chromosomiques habituellement rencontrées avec les agents cinétoclasiques du type colchicine-acénaphène.

4° Comme avec les agents chimiques précédemment étudiés, l'accumulation des stades préprophasiques est liée au blocage de la germination.

MORPHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Néoformation de fleurs imparfaites à partir des pièces florales du Lilium candidum L. cultivées aseptiquement; signification de l'inflorescence des Monocotylédones*. Note de M. **PIERRE GAVAUDAN** et M<sup>lle</sup> **GERMAINE DEBRAUX**, transmise par M. Robert Courrier.

Production en culture aseptique de formes de transition entre les bulbilles végétatives et les fleurs.

La culture des pièces florales du *Lilium candidum* L. en milieu aseptique a permis d'observer une régénération de bulbilles à partir de tous les

---

<sup>(2)</sup> P. GAVAUDAN, *Thèse de Pharmacie, Doctorat d'état*, Paris, 1945; H. POUSSEL, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Poitiers, 1950.



éléments floraux <sup>(1)</sup>. Nous avons montré et nous confirmons : 1° que les écailles du bulbe, les feuilles et les bractées de l'inflorescence ne donnent que des bulbilles végétatives; 2° que les tépales et les étamines produisent; en outre, des bulbilles à pièces tépaloïdes.

Nous avons repris nos expériences cette année au début de mai. Des extrémités de jeunes hampes ont été mises en culture; les sommets ont périéclité mais, au-dessous et latéralement, de nombreuses bulbilles végétatives se sont développées. D'autre part, nous avons fait de nouvelles observations sur les bulbilles nées de pièces florales adultes isolées sur divers milieux synthétiques. La production de matériel tépaloïde, dont les pièces les plus grandes pouvaient atteindre une longueur de 4 cm, a été exubérante. Les pièces étaient isolées ou groupées en bouquets plus ou moins importants, portés ou non par un court pédoncule; dans une même bulbille coexistaient souvent des pièces de morphologie très variée avec toutes les transitions entre la simple écaille à apex glabre et les pièces tépaloïdes, de forme caractéristique, à pilosité apicale très développée. Des pièces plus ou moins soudées ou même fasciées constituaient des ensembles difficilement analysables, formations anormales évoquant les ovaires ouverts, hypercarpiques et pétaloïdes de certaines Tulipes doubles; toutefois, leur anatomie était celle des tépales. Enfin, nous avons observé des formations encore plus proches de la structure florale normale, où le nombre des pièces se régularisait. La plus parfaite de ces formations comprenait trois écailles tépaloïdes externes, trois tépales internes, trois étamines et un ovaire rudimentaires.

Par ailleurs, nous avons suivi en serre l'évolution de hampes précocement amputées de leur sommet et n'ayant pas fleuri; sur certaines, nous avons observé en juillet un développement de bulbilles à l'aisselle de chaque bractée. Beal <sup>(2)</sup> a observé des phénomènes analogues chez le *L. philippinense* Baker (var. *formosarum*), sous l'influence de l'acide indolacétique; la production de bulbilles est constante chez le *L. bulbiferum* L. et le *L. tigrinum* Ker-Gawler; Worsdell <sup>(3)</sup> a signalé l'apparition de fleurs imparfaites à l'aisselle des bractées du *L. tigrinum* var. *Fortunei*; d'après cet auteur, la présence de formes de transition entre les simples écailles et les tépales et même les étamines indiquerait que les bulbilles des Liliacées ne sont que des fleurs modifiées dans le sens végétatif.

Il est possible de faire une synthèse des résultats expérimentaux et d'observation qui permette de comprendre la signification biologique de l'inflorescence et des fleurs des *Lilium*. Dans la croissance normale du

<sup>(1)</sup> P. GAVAUDAN et G. DEBRAUX, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1542.

<sup>(2)</sup> *Bot. Gaz.*, 99, 1938, p. 881-911, fig.

<sup>(3)</sup> *The principles of plant teratology*, London, 1915, p. 160-163.

*L. candidum*, le développement de ces sortes de bourgeons axillaires que sont ici les bulbilles est « dominé » par celui du sommet floral. Dans les conditions expérimentales inhibant ou affaiblissant cette dominance, c'est-à-dire en l'absence des facteurs de floraison et dans des conditions végétatives convenables, des bulbilles axillaires sessiles de type végétatif peuvent apparaître. Dans nos cultures aseptiques de fragments détachés de la hampe florale, des bulbilles pédonculées asexuées ou sexuées sont apparues, mais les influences sexualisantes étaient insuffisantes pour produire des pièces à caractères tépaloïdes. Dans la nature, au contraire (cas cité par Worsdell pour *L. candidum flore pleno*), ainsi que dans nos cultures, des facteurs sexualisants plus puissants interviennent. Le développement des fleurs sur la hampe du *L. candidum* apparaît comme homologue de celui de bulbilles axillaires plus ou moins longuement pédonculées. Selon les conditions de l'équilibre hormonal et nutritionnel, il se forme des bourgeons axillaires ou de régénération évoluant vers le type végétatif ou le type sexué. La coexistence dans les mêmes bulbilles-fleurs de pièces à caractères intermédiaires entre ceux des phases asexuée et sexuée, prouve le caractère continu des influences morphogènes de la sexualité et les relations étroites entre systèmes foliaire et floral. Cette explication de l'inflorescence des *Lilium* s'accorde avec les faits connus de régression occasionnelle vers le type végétatif (inflorescence de l'*Agave attenuata* Salm. Dyck.) ou de transformation de pousses florifères, d'abord dressées, dont le géotropisme positif s'affaiblit quand le caractère végétatif domine le caractère sexué (*Chlorophytum elatum* Poir.). L'inflorescence et certaines pousses végétatives des Monocotylédones apparaissent donc comme des formations homologues dont le sens d'évolution dépend d'un équilibre hormonal relativement instable.

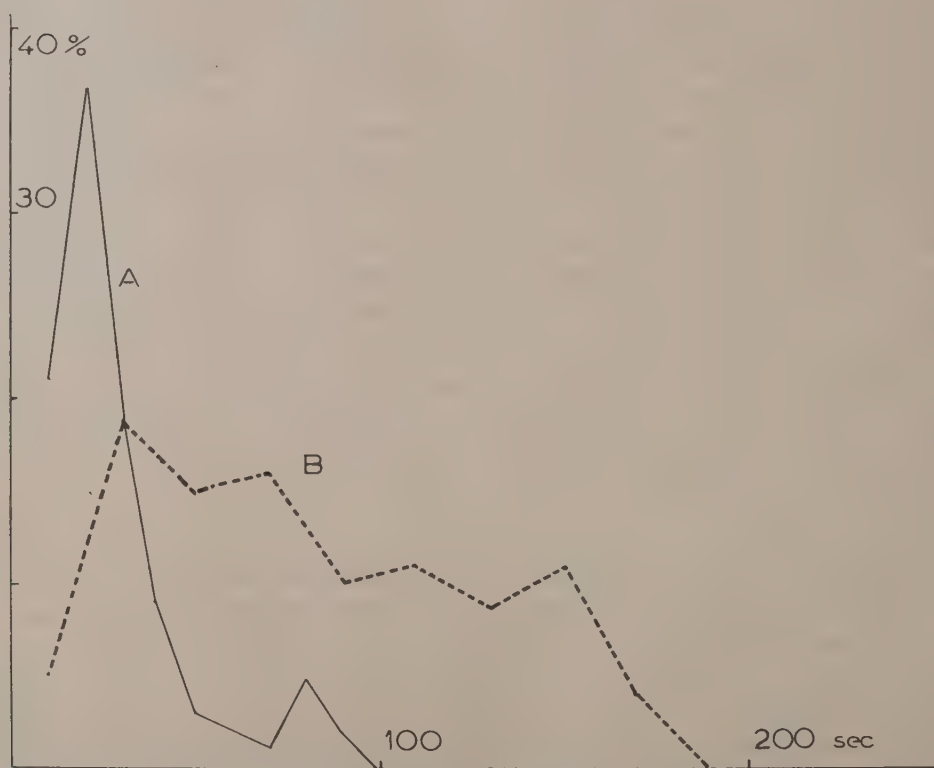
PHYSIOLOGIE. — *Sur une particularité de l'activité électrique du cortex chez le Lapin thyroïdectomisé chronique*. Note de M<sup>me</sup> DENISE ALBE-FESSARD, MM. PIERRE BUSER et BRUNO MINZ, présentée par M. Robert Courrier.

La recherche de corrélations entre l'activité électrique du cortex et un déséquilibre humoral n'a donné lieu en général à des résultats nets que dans des cas de modifications aiguës (actions pharmacologiques transitoires, par exemple). Des variations de cette activité corticale sont plus rarement signalées dans le cas d'un trouble humoral chronique (endocrinien en particulier). C'est à ce second type de corrélation que nous sommes conduits à rattacher la susceptibilité accrue à l'excitation corticale observée par nous chez les lapins thyroïdectomisés chroniques.

Aucun caractère particulier ne distingue l'activité électrique spontanée du cortex d'un Lapin thyroïdectomisé de celle d'un animal normal. Par contre,

il apparaît de nettes différences lorsque, appliquant sur l'écorce une stimulation répétitive (trains de chocs de fréquence 15 : s et durant en tout 3 à 5 s) on compare l'allure et la durée des phénomènes « paroxystiques » ainsi déclenchés.

On sait qu'une telle stimulation rythmique est habituellement suivie chez le Lapin d'une modification profonde du tracé électrique cortical : aux oscillations irrégulières de repos se substituent des variations rythmiques de grande amplitude, d'allure parfois sinusoïdale ou plus souvent asymétrique, fréquemment généralisées à tout le cortex et accompagnées de contractions cloniques des membres ou des muscles masticateurs. Ce phénomène d'« hypersynchronie corticale » est l'homologue d'une crise d'épilepsie, considérée tout au moins dans sa phase clonique.



Statistique des fréquences des durées des accès paroxystiques qui suivent la stimulation répétitive du cortex chez les Lapins normaux (A) et thyroïdectomisés (B).

*Abscisses* : durée des crises exprimée en secondes; *ordonnées* : effectif des crises.

Nos observations portent sur 200 crises au total, obtenues sur 12 animaux thyroïdectomisés (adultes thyroïdectomisés depuis au moins un mois) et sur sept animaux normaux, considérés comme témoins. La majorité des lapins a subi, 2 h avant l'expérience, une transection spinale haute, sous



anesthésie locale. De comparaisons avec des expériences sur lapins à névrxes intacts (dans un groupe comme dans l'autre), il ressort que ce procédé opératoire ne modifie pas l'ensemble des résultats. Les dérivations ont été effectuées sur le cortex mis à nu, la dure-mère étant réséquée.

Les caractéristiques de stimulation restant constantes, il est apparu entre les crises des deux groupes d'animaux (lapins normaux d'une part, thyroéoprives de l'autre), un certain nombre de différences importantes. On peut caractériser un accès épileptique par sa durée et par la fréquence, l'amplitude et la forme des ondes qui le constituent : c'est le premier de ces caractères, durée des crises, qui nous est apparu comme l'élément de comparaison le plus frappant. La durée moyenne des crises est, chez le Lapin thyroéoprive, plus longue que chez l'animal normal, et les animaux sans thyroïde sont seuls capables de donner des crises de très longue durée (250 à 300 s). L'examen des courbes statistiques de répartition des durées (*figure*) met nettement en évidence ces résultats : décalage de la valeur modale et plus grande dispersion de la courbe correspondant aux animaux thyroéoprives.

En nous limitant à l'étude des durées de crise, nous n'épuisons pas toutefois les différences observables : certaines modifications de l'allure générale des tracés de crise, en particulier des augmentations périodiques de l'amplitude qui, chez les lapins thyroéoprives suggèrent une évolution incrémentielle de l'activité, mériteraient une étude complémentaire.

La recherche du mécanisme de l'ensemble de ces modifications nous a amenés à effectuer de nouvelles expériences. Il est exclu, notons-le, d'attribuer le phénomène observé à une ablation accidentelle des parathyroïdes : la conservation de ces glandes paraît assurée et, de plus, le taux de calcium sanguin des animaux thyroéoprives n'accuse aucune particularité. Pour essayer d'analyser l'action pure de la thyroïde, nous avons traité certains animaux de chaque groupe à la thyroxine (0,5 mg : kg sous-cutané et par jour de thyroxine synthétique). Nous avons observé d'importants troubles métaboliques, mais nous n'avons pas encore réussi dans ces conditions à mettre en évidence de modifications nettes des réponses corticales.

PHYSIOLOGIE. — *Le rôle de quelques facteurs enzymatiques dans le métabolisme perturbé de l'alcool éthylique.* Note de M. **RAOUL LECOQ**, présentée par M. Robert Courrier.

Les processus enzymatiques qui interviennent dans le métabolisme de l'alcool éthylique restent encore assez mal connus. En 1936, E. Le Breton (<sup>1</sup>), faisant le point de cette question, admettait l'intervention d'une déshydrase,

---

(<sup>1</sup>) *Ann. Physiol. Physicochim. biol.*, **12**, 1936, p. 169, 301 et 805.

d'un coenzyme (l'adénine-pyridine-nucléotide) et d'un accepteur d'hydrogène (le pigment jaune de Warburg ou flavinenzyme). Déjà, nous avons confirmé le rôle actif du coenzyme <sup>(2)</sup>, en montrant que l'association nicotinamide-adénine (vitamines B<sub>3</sub> et B<sub>4</sub>, facteurs indispensables à la synthèse du coenzyme) suffit à supprimer les perturbations nerveuses liées à l'administration d'alcool par les voies habituelles. Nous avons, par ailleurs, prouvé que cette association supprime également les accidents liés au métabolisme perturbé de l'alcool <sup>(3)</sup>, qui paraissent dus à une production anormale d'acide pyruvique dans l'organisme <sup>(4)</sup>. Dans des conditions expérimentales analogues, la thiamine (vitamine B<sub>1</sub>), autrefois considérée comme facteur spécifique du métabolisme pyruvique, nous est apparue inférieure dans son activité au couple nicotinamide-adénine <sup>(5)</sup>.

Les techniques que nous avons établies à cet effet et qui utilisent le lapin comme animal d'expérience, nous ont permis d'étudier, comparativement à l'action de la nicotinamide et de l'adénine, celle d'autres facteurs enzymatiques et, en premier lieu, de la riboflavine, facteur constitutif important du pigment jaune de Warburg. Parallèlement, nous avons utilisé l'acide ascorbique et le glutathion, qui interviennent comme transporteurs d'hydrogène, ainsi que la choline, qui est susceptible d'entrer avec l'acide pyruvique dans une réaction couplée, aboutissant à la production d'acétylcholine.

Ces quatre substances (riboflavine, acide ascorbique, glutathion et choline) furent essayées dans leur action sur l'intoxication alcoolique provoquée par l'absorption de tétraéthylthiuram disulfure (T. T. D.) suivie d'une injection d'alcool et sur l'intoxication pyruvique directe, afin d'en comparer les effets à ceux de la vitamine B<sub>1</sub> (thiamine) et des vitamines B<sub>3</sub> et B<sub>4</sub> (nicotinamide-adénine).

Confirmant nos expériences anciennes, nous avons de nouveau constaté sur le lapin adulte de 2 kg environ, que les effets mortels de l'injection intraveineuse de 20 cm<sup>3</sup> d'un soluté isotonique d'alcool à 25°, pratiquée une heure après l'ingestion préalable de 50 cg de T. T. D., sont neutralisés entre 5 à 10 mn par une double injection de 15 mg de nicotinamide et de 25 mg d'adénine, l'une étant effectuée par voie intramusculaire, 30 mn après absorption de T. T. D. et l'autre par voie intraveineuse, 27 mn plus tard. Les mêmes doses de nicotinamide-adénine injectées à 27 mn d'intervalles empêchent aussi bien les effets mortels d'une injection de 25 cg de pyruvate de sodium pratiquée 3 mn après.

---

<sup>(2)</sup> R. LECOQ, P. CHAUCHARD et H. MAZOUÉ, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 414.

<sup>(3)</sup> *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 852.

<sup>(4)</sup> *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1017.

<sup>(5)</sup> *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 517.

Avec la thiamine, des résultats analogues s'observent quand on a soin de porter à 100 mg la dose de thiamine mise en œuvre. Par contre, l'action de la riboflavine est nulle, même avec des injections répétées de 25 mg. Les suggestions faites en ce qui concerne le rôle du flavinenzyme dans le métabolisme de l'alcool ne semblent donc pas devoir être retenues.

Également, l'action prophylactique est nulle (tant dans les cas de l'alcool que du pyruvate) quand les injections intramusculaires et intra-veineuses mettent en œuvre des doses de 500 mg d'acide ascorbique (sous forme de sel sodique). Mais il suffit de doubler ces doses, pour que la protection des effets du T. T. D. et de l'alcool soit obtenue; toutefois, dans les mêmes conditions, les effets mortels de l'injection de pyruvate de sodium ne se trouvent pas empêchés.

Avec des injections successives de 40 mg de chlorure de choline ou de glutathion, la protection se trouve aussi bien obtenue pour l'alcool, dont le catabolisme est perturbé par le T. T. D., que pour le pyruvate de sodium.

L'action antialcoolique de la choline avancée par certains (compte tenu de son rôle dans la prévention des cirrhoses) se trouve ainsi justifiée, de même que se trouve expliqué le rôle que ce corps joue dans les cirrhoses alcooliques qui s'accompagnent de pyruvicémies pathologiques <sup>(6)</sup>, lesquelles sont dues au métabolisme perturbé de l'alcool <sup>(7)</sup>.

Enfin, nous constatons que s'opposent les effets des groupes sulfhydriles du tétraéthylthiuram disulfure et du glutathion; c'est là une notion nouvelle qui mérite d'être soulignée.

*Conclusions.* — Nous avons utilisé différents facteurs susceptibles d'intervenir dans les processus enzymatiques du métabolisme perturbé de l'alcool éthylique, tant pour protéger le lapin des effets de l'alcool (après administration préalable de tétraéthylthiuram disulfure) que pour empêcher l'action d'une dose mortelle de pyruvate de sodium (produit intermédiaire du métabolisme alcoolique perturbé).

Aux doses mises en œuvre, la riboflavine se montre inactive et l'acide ascorbique ne présente qu'une faible action, alors que la choline et le glutathion ont une efficacité qui mérite d'être rapprochée de celle de la thiamine et du couple nicotinamide-adénine.

Ainsi, ces diverses substances n'agissent pas de manière spécifique et des processus enzymatiques différents peuvent entrer en jeu dans le métabolisme de l'alcool, spécialement en vue d'assurer le catabolisme de l'acide pyruvique <sup>(8)</sup>.

---

<sup>(6)</sup> L. DE GENNES, S. BONFILS et G. DELTOUR, *Presse méd.*, 59, 1951, p. 497.

<sup>(7)</sup> R. LECOQ, *Presse méd.*, 59, 1951, p. 698.

<sup>(8)</sup> R. LECOQ, *Bull. Acad. nat. Méd.*, 135, 1951 (sous presse).



BIOLOGIE. — *Effets de l'ablation des pédoncules oculaires sur les pigments caroténoïdes du Crabe Carcinus mænas*. Note de MM. **ROLAND LENEL** et **ANDRÉ VEILLET**, présentée par M. Louis Fage.

Il est bien connu que la glande du sinus contenue dans le pédoncule oculaire des Crustacés Décapodes intervient dans la pigmentation des téguments. L'ablation des pédoncules oculaires se traduit par une modification de la coloration qui varie avec l'espèce étudiée : chez le Brachyoure *Uca*, les mélanophores se contractent <sup>(1)</sup>. L'opération pratiquée sur le Crabe enragé, *Carcinus mænas*, nous a donné un résultat tout autre : les animaux opérés rougissent soit immédiatement, soit assez longtemps après l'ablation des pédoncules.

Il est nécessaire de rappeler d'abord quelles sont les assises colorées de la paroi du corps de *Carcinus mænas*. Chez un animal qui se prépare à muer, on distingue de l'intérieur vers l'extérieur :

1° L'hypoderme contenant des chromatophores blancs, quelques mélanophores, et surtout des chromatophores à pigments caroténoïdes brun noir. Ce pigment est un complexe de protéine et d'astacine (dérivé du carotène).

2° La couche pigmentaire de la nouvelle chitine dans laquelle sont logées des chromorhizes des chromatophores de l'hypoderme.

3° La couche pigmentaire de l'ancienne chitine qui sera éliminée avec l'exuvie et qui, comme la précédente, dérive de l'hypoderme, mais ne contient plus de chromorhizes en liaison avec les chromatophores de ce dernier. Elle est colorée en rouge par du carotène diffus (en particulier à la surface ventrale du céphalothorax); et en vert par le complexe astacine-protéine (surtout à la face dorsale du céphalothorax). La pigmentation verte reproduit le dessin réalisé par les chromatophores de l'hypoderme.

L'ablation des pédoncules oculaires d'un Crabe qui a commencé à sécréter sa nouvelle chitine s'accompagne, dans l'heure qui suit, d'un rougissement de la face dorsale. C'est la couche pigmentaire de la nouvelle chitine qui se colore d'abord : les chromorhizes des chromatophores de l'hypoderme qui sont logées dans cette couche passent du brun au rouge; puis les chromorhizes de l'hypoderme rougissent et, finalement, il ne reste plus au centre des chromatophores que quelques grains brun foncé. Le rougissement est plus net chez les Crabes gris ou chez les verts de petite

---

<sup>(1)</sup> F. A. BROWN Jr, *Chromatophores and Color Changes. Comparative Animal physiology*, Prosser Editor, Philadelphia, 1950, p. 677.

taille, la carapace épaisse des Crabes verts de grande taille voilant le changement de teinte des couches sous-jacentes.

En prélevant des fragments de carapace sur le même animal opéré, nous avons pu suivre la sécrétion de la nouvelle chitine et l'élaboration de la couche pigmentaire interne et nous avons constaté que le rougissement progresse avec la sécrétion de cette couche. Les animaux opérés qui ont déjà préparé leur nouvelle mue changent donc de teinte immédiatement; les autres changent plus ou moins tôt au moment où ils sécrètent la nouvelle couche pigmentaire.

Le développement de la teinte rouge de l'animal opéré pourrait s'expliquer par une augmentation sensible dans les téguments de la teneur en astacine (pigment rouge à l'état libre). Cependant, en comparant les teneurs en pigments caroténoïdes chez les Crabes non opérés et chez les Crabes opérés (après extraction à l'éther de pétrole et mesure de la densité optique de la solution au spectrophotomètre), on constate que le taux d'astacine n'a pas varié d'une façon appréciable après le rougissement de la carapace. Le changement de teintes n'est donc pas dû à une augmentation du caroténoïde, mais à la destruction du complexe astacine-protéine et à la libération de l'astacine.

Enfin, quand un Crabe opéré mue, il ne conserve pas sa teinte rouge, mais prend une teinte mauve ou violette tout à fait caractéristique, l'astacine entrant dans un complexe astacine-protéine différent.

Ces observations mettent donc en évidence chez *Carcinus maenas* le rôle de la glande du sinus dans le métabolisme du complexe astacine-protéine. Elles montrent une fois de plus la variété des fonctions de cette glande.

BIOLOGIE ANIMALE. — *Sur la castration parasitaire chez Philine aperta* Linné.

Note (\*) de M<sup>lle</sup> **LUCIE ARVY**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Description de la castration parasitaire chez des individus de *Philine aperta* L., récoltés à Dinard (Ille-et-Vilaine). L'agent causal est une cercaire cystophore, *Cercaria dollfusi* n. sp.

Nous ne possédons aucune donnée sur la castration parasitaire chez les Gastéropodes Opisthobranches; aussi, avons-nous été surprise de constater, au cours de recherches sur l'ovogenèse de ces Mollusques, une destruction complète de la gonade chez certains des individus de *Philine aperta* L., récoltés à Dinard par M. A. Franc. L'aspect des préparations rappelait de très près celui que nous avons décrit chez le Dentale <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>.

---

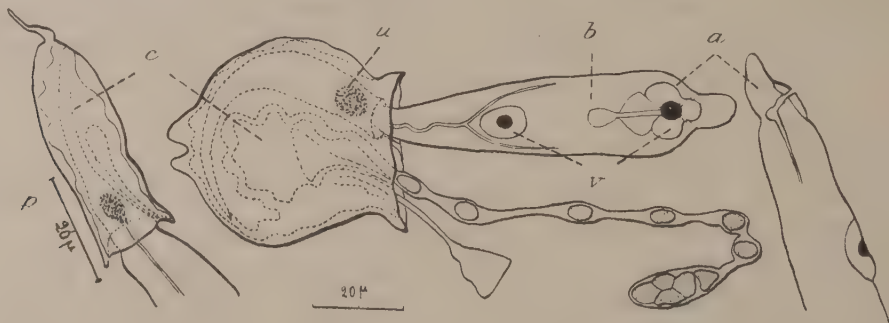
(\*) Séance du 22 octobre 1951.

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 780.

<sup>(2)</sup> *Bull. Soc. zool. France*, 74, 1949, p. 292.

Aussi, nous sommes-nous demandé si la castration parasitaire de la Philine était également due à une cercaire cystophore.

Lors de la dissection de 250 individus de *Philine aperta*, récoltés le 20 septembre 1951 sur la plage du Prieuré, à Dinard, nous avons pu trouver 23 individus parasités. Chez la Philine normale, la gonade occupe l'intervalle compris entre les tubules de la glande digestive et le rein. Chez les Philines parasitées, cet intervalle, très élargi, est occupé par des rédies blanches, en forme de lanières très longues, qui se moulent sur les tubules de la glande digestive; la dissociation est rendue très laborieuse par l'enchevêtrement des rédies et par la fragilité de leurs parois. Chaque rédie est formée d'une très longue portion de largeur uniforme en état de relâchement, mais susceptible de se contracter et de devenir moniliforme, ainsi que d'une portion effilée, finement granuleuse et relativement courte, accolée à la paroi externe du tubule de la glande digestive. La portion large contient un grand nombre de cercaires cystophores.



Examinée vivante, la cercaire (b) est petite et opaque, assez contractile; sa longueur varie entre 66 et 141  $\mu$ , sa largeur entre 25 et 11  $\mu$ . Vue par la face ventrale, la cercaire porte à son extrémité antérieure (a) un bec dorsal dont la longueur est de 4 à 6  $\mu$ . Les ventouses (v) sont à 9-14  $\mu$  et 46-50  $\mu$  de l'extrémité antérieure. La partie visible du tube digestif est très courte (20  $\mu$ ), non bifurquée; elle semble imperméable ou peu fonctionnelle, car elle ne se colore pas par le rouge neutre. Les deux ventouses sont de même diamètre (5  $\mu$  environ). La ventouse postérieure est située entre deux canaux excréteurs qui s'unissent en arrière d'elle pour donner un canal unique et médian, très sinueux, qui va à la vessie (u); cette dernière est le plus souvent intracystique. Le cyste (c) est transparent; il porte, chez tous les individus examinés un revêtement ectodermique à noyaux très étirés, signe de développement peu avancé. Il contient, outre la partie terminale de la cercaire, deux appendices, dont l'un, très long (jusqu'à 160  $\mu$ ), se termine par une portion renflée, oblongue, pouvant contenir 4 noyaux, alors que le deuxième, plus court (45  $\mu$ ) se termine par une palette mesurant 12 à 16  $\mu$  de large. Vu de profil (p), le cyste porte un prolongement postérieur en forme de pointe, droite ou recourbée, longue de 5  $\mu$  environ. Le cyste est très plat;



son épaisseur varie entre 11 et 14  $\mu$ , la largeur étant de 30 à 40  $\mu$ ; la longueur varie entre 42 et 52  $\mu$ . La cercaire et ses appendices peuvent rentrer entièrement à l'intérieur du cyste, qui mesure alors 50  $\mu$  de long, sur 42  $\mu$  de large et 15  $\mu$  environ d'épaisseur.

Mise à part *Cercaria cymbulicæ* [Græffe, 1860<sup>(3)</sup>], décrite chez le Ptéropode Pseudothécosome *Cymbulia peroni* Quoy et Gaimard, la seule mention relative aux cercaires cystophores parasites de Gastéropodes Opisthobranches est due à P. Pelseneer<sup>(4)</sup>. Cet auteur rapporte une communication personnelle de Ph. François, signalant l'existence d'une cercaire cystophore chez des Philines récoltées en Charente. R. Ph. Dollfus<sup>(5)</sup> attribue, en se fondant sur des dessins inédits de Ph. François, à la cercaire vue par ce dernier auteur des caractères très différents de ceux que nous venons d'exposer. L'espèce que nous avons trouvée nous semble donc nouvelle et nous proposons de la désigner sous le nom de *Cercaria dollfusi*, en hommage à l'helminthologiste R. Ph. Dollfus.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur une différenciation biologique, à l'aide d'Escherichia Coli, des deux stéréoisomères thréo et érythro de la p-nitro  $\beta$ -phénylsérine*. Note (\*) de M. **DARIUS MOLHO** et M<sup>me</sup> **LUCIE MOLHO-LACROIX**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Au cours de la préparation synthétique de la chloromycétine, Rebstock et Coll<sup>(1)</sup> ont isolé deux dérivés de même structure dont un seul est actif comme antibiotique et auquel ils ont attribué la forme thréo, par analogie de ses constantes physiques avec celles de l'éphédrine.

Ayant eu en mains deux échantillons d'un analogue structural de la chloromycétine : la p-nitro  $\beta$ -phénylsérine, préparés par Billet<sup>(2)</sup> à l'aide de deux méthodes différentes :

1° par nitration directe de la thréo  $\beta$ -phénylsérine (forme A),

2° par condensation du p-nitrobenzaldéhyde avec le glycolate d'éthyle (forme B),

nous avons voulu savoir si ces deux corps ne pouvaient pas être différenciés par une méthode biologique.

Le critère de l'activité antimicrobienne vis-à-vis de *E. Coli* (souche Monod) est insuffisant, car les deux produits n'agissent qu'à fortes concentrations, la forme A étant cependant plus active que la forme B (courbes 1 et 3, fig. 1).

(<sup>3</sup>) *Neue Denkschr. allg. Schweiz. Ges. ges. Naturwiss.*, 17, 1860, p. 1.

(<sup>4</sup>) *Bull. biol. France-Belgique*, 40, 1906, p. 175.

(<sup>5</sup>) *Ann. Parasitologie*, 25, 1950, p. 282.

(\*) Séance du 22 octobre 1951.

(<sup>1</sup>) *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1949, 2458 et 2463.

(<sup>2</sup>) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1358.

Nous avons alors cherché à déterminer le comportement des deux dérivés vis-à-vis de *E. Coli*, en présence de phénylalanine.

Seul le dérivé A a pu être contrecarré partiellement à l'aide d'une concentration non activatrice de phénylalanine (antagonisme non compétitif), alors que le dérivé B voyait, au contraire, son action inhibitrice augmentée par l'adjonction de phénylalanine (fig. 1) <sup>(3)</sup>. On sait, depuis

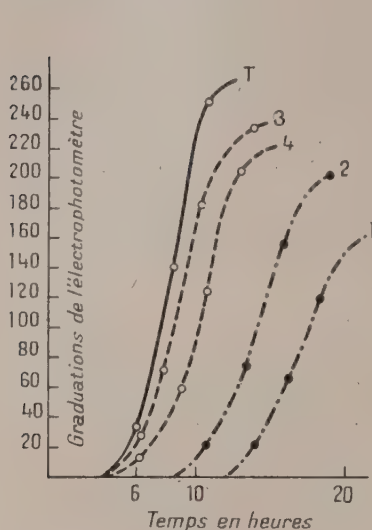


Fig. 1.

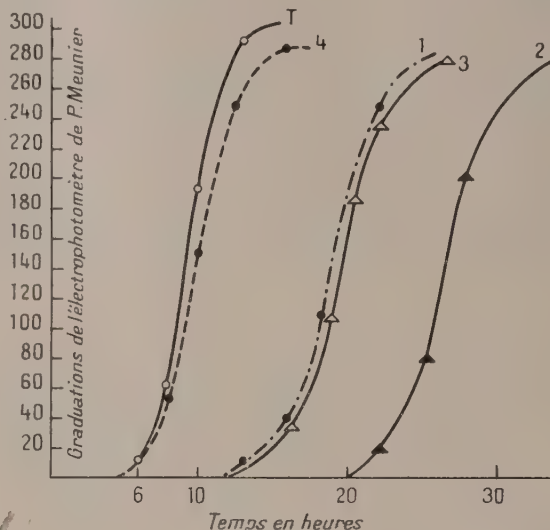


Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes de croissance de *E. Coli* en présence de :

- T, témoin ou phénylalanine  $2 \cdot 10^{-3}$ .
- 1, *p*-nitro  $\beta$ -phénylsérine thréo  $10^{-3}$  (forme A).
- 2, *p*-nitro  $\beta$ -phénylsérine thréo  $10^{-3}$  + phénylalanine  $2 \cdot 10^{-3}$ .
- 3, *p*-nitro  $\beta$ -phénylsérine érythro  $10^{-3}$  (forme B).
- 4, *p*-nitro  $\beta$ -phénylsérine érythro  $10^{-3}$  + phénylalanine  $2 \cdot 10^{-3}$ .

Fig. 2. — Courbes de croissance de *E. Coli* en présence de :

- T, témoin ou nitrophénylalanine  $2 \cdot 10^{-5}$  ou *p*-nitro  $\beta$ -phénylsérine (thréo ou érythro)  $2 \cdot 10^{-5}$ .
- 1,  $\beta$ -phénylsérine thréo  $4 \cdot 10^{-4}$ .
- 2,  $\beta$ -phénylsérine thréo  $4 \cdot 10^{-4}$  + *p*-nitro  $\beta$ -phénylsérine thréo  $2 \cdot 10^{-5}$ .
- 3,  $\beta$ -phénylsérine thréo  $4 \cdot 10^{-4}$  + *p*-nitro  $\beta$ -phénylsérine érythro  $2 \cdot 10^{-5}$ .
- 4,  $\beta$ -phénylsérine thréo  $4 \cdot 10^{-4}$  + *p*-nitrophénylalanine  $2 \cdot 10^{-5}$ .

Bertescher et Shive <sup>(4)</sup> que la  $\beta$ -phénylsérine présente un antagonisme total par la phénylalanine; cette  $\beta$ -phénylsérine étant de configuration thréo comme l'ont montré Carrara <sup>(5)</sup> et Billet <sup>(6)</sup>. De même, Woolley <sup>(7)</sup> a trouvé que la chloromycétine thréo, à faible dose, pouvait présenter un antagonisme avec la phénylalanine. Nous avons constaté le même anta-

<sup>(3)</sup> Les méthodes expérimentales ont été déjà décrites en <sup>(8)</sup> et <sup>(10)</sup>.

<sup>(4)</sup> *J. B. C.*, 164, 1946, p. 53.

<sup>(5)</sup> G. CARRARA et G. WEITHNAUER, *Gazetta*, 4, 1949, p. 856.

<sup>(6)</sup> *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1074.

<sup>(7)</sup> *J. Biol. Chem.*, 183, 1950, p. 293.



gonisme <sup>(8)</sup> avec des cellules de *E. Coli* accoutumées en partie à des doses fortement inhibitrices de chloromycétine.

Par analogie, la forme A de la nitrophénylsérine qui, seule, présente l'antagonisme par la phénylalanine, renferme le stéréoisomère thréo et la forme B le stéréoisomère érythro.

Ces données purement biologiques viennent d'être confirmées par Kapp, Larramona et Welvart <sup>(9)</sup>, qui ont prouvé, chimiquement, que la condensation des esters du glyocolle avec des benzaldéhydes substituées aboutit toujours à la forme érythro, ce qui nous a incités à publier, dès maintenant, nos résultats précédemment annoncés dans le travail de M<sup>lle</sup> Billet <sup>(2)</sup>.

D'autre part, on sait que la phénylsérine thréo et la chloromycétine thréo agissent en synergie comme inhibiteurs de *E. Coli* <sup>(10)</sup>; nous avons constaté également que la thréo  $\beta$ -phénylsérine et le dérivé A agissent en synergie alors que le dérivé B ne modifie en rien l'action de la thréo  $\beta$ -phénylsérine (fig. 2).

Nous voyons par ces résultats que le mode d'action de la *p*-nitro  $\beta$ -phénylsérine thréo est comparable à celui de la  $\beta$ -phénylsérine thréo.

Il semble donc que la nitration ne modifie pas le mécanisme biologique. C'est ainsi que, réciproquement, la *p*-nitrophénylalanine présente, aussi bien que la phénylalanine, un antagonisme compétitif avec la  $\beta$ -phénylsérine (courbes 1 et 4, fig. 2). D'ailleurs, Rebstock et Coll <sup>(1)</sup> ont montré que la nitration du thréo triacétylpropanediol ne modifie pas la configuration stérique du nouveau dérivé nitré obtenu.

De tous ces faits, il ressort que les modes d'action de la chloromycétine, de la  $\beta$ -phénylsérine et de la *p*-nitro  $\beta$ -phénylsérine sont bien liés à la forme thréo de la molécule.

PHARMACODYNAMIE. — *Sur l'activité sympathicolytique et la toxicité du dérivé diméthylé amphotère de la yohimbine : l'acide yohimbique.*

Note (\*) de M. **RAYMOND-HAMET**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Pour évaluer l'activité proportionnelle des substances sympathicolytiques, on a recours, d'ordinaire, à la méthode de Broom et Clark <sup>(1)</sup> qui utilise l'utérus en survie de lapine. Mais depuis que l'on sait que les valeurs ainsi déterminées ne s'accordent aucunement avec celles que l'on obtient quand on substitue à cet organe la vésicule séminale du Cobaye pareil-

<sup>(8)</sup> D. MOLHO et L. MOLHO-LACROIX, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 32, 1950, p. 425 et 969.

<sup>(9)</sup> *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 527.

<sup>(10)</sup> C. MENTZER, P. MEUNIER, L. MOLHO-LACROIX et D. BILLET, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 32, 1950, p. 55.

(\*) Séance du 22 octobre 1951.

<sup>(1)</sup> *J. of Pharmacol.*, 22, 1923, p. 59.



lement isolée <sup>(2)</sup>, il est devenu évident que l'on ne peut appliquer à la thérapeutique humaine les résultats des essais des substances sympathicolytiques pratiqués sur des organes en survie. *A priori* d'ailleurs, il paraissait illogique d'admettre une corrélation nécessaire entre l'activité que les sympathicolytiques montrent sur des organes isolés et celle qu'ils exercent sur les organes qui, normalement inclus dans le corps humain, y restent soumis à toutes les interdépendances physiologiques. Aussi avons-nous presque toujours apprécié chez l'animal entier l'activité sympathicolytique des substances que nous avons étudiées et cela en déterminant la dose minimale nécessaire à la production, soit de l'inversion apparente de la vaso-constriction rénale adrénalinique, soit de la transformation en hypotension de l'augmentation de pression artérielle produite par une dose convenable d'adrénaline.

Pourvu qu'ils soient obtenus dans des conditions expérimentales appropriées et aussi semblables que possible et qu'ils s'accordent avec les exigences statistiques, les résultats que nous avons obtenus par la seconde de ces méthodes se sont montrés tout à fait satisfaisants. Aussi est-ce à elle que nous avons eu recours pour déterminer l'activité sympathicolytique proportionnelle de la yohimbine purissime (québrachine) et de son dérivé déméthylé amphotère, l'acide yohimbique.

On savait déjà que cet acide est moins toxique que la base dont il dérive <sup>(3)</sup> et qu'il possède comme cette dernière une indéniable activité sympathicolytique majeure <sup>(4)</sup>, mais on ignorait encore le rapport exact qui existe, d'une part entre le degré de toxicité de ces deux substances, d'autre part entre l'intensité de leur activité sympathicolytique.

Déterminée sur des cobayes auxquels on l'administre par la voie intrapéritonéale, la dose léthale 50 % fixée par interpolation graphique des courbes de toxicité est de 36,5 mg : kg pour le chlorhydrate de yohimbine purissime (chlorhydrate de québrachine) et de 500 mg : kg pour l'acide yohimbique également purissime (acide québrachique). L'acide yohimbique est donc plus de 13 fois moins toxique que le chlorhydrate de yohimbine.

Chez le Chien anesthésié par le chloralose (bivagotomisé et soumis à la respiration artificielle) auquel les substances essayées sont injectées dans les veines, l'activité sympathicolytique de l'acide yohimbique purissime se montre deux fois plus élevée que celle du chlorhydrate de yohimbine également purissime, puisque la dose *moyenne* nécessaire pour provoquer l'inversion d'une dose hypertensive d'adrénaline pure (bitartrate d'adrénaline de Hoechst) est de 0,1235 mg : kg pour l'acide yohimbique, de 0,2590 mg pour le chlorhydrate de yohimbine. Il convient d'ajouter

---

<sup>(2)</sup> E. ROTHLIN et J. BRUGGER, *Helvet. Physiolog. Acta*, 3, 1945, p. 519.

<sup>(3)</sup> JACOBSON ex SPIEGEL, *Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch.*, 1903, p. 171.

<sup>(4)</sup> RAYMOND-HAMET, *C. R. Soc. Biol.*, 94, 1926, p. 843.



que le seuil de l'activité sympathicolytique qui se traduit par la diminution de l'activité hypertensive et vaso-constrictive rénale de l'adrénaline est souvent atteint après injection de 0,005 mg : kg d'acide yohimbique et de 0,015 mg : kg de chlorhydrate de yohimbine et, parfois même, de 0,0005 mg : kg de celui-là, de 0,0015 mg de celle-ci.

On peut donc conclure de ces expériences que l'acide yohimbique purissime, qui est plus de 13 fois moins toxique que le chlorhydrate de l'alcaloïde naturel dont il procède par déméthylation, montre cependant une activité sympathicolytique deux fois plus forte que celle de cet alcaloïde.

PHARMACODYNAMIE. — *L'action du succinate sodique sur l'inhibition postmagnésique de l'hypersécrétion gastrique post-insulinique.*

Note de M. JEAN LA BARRE et M<sup>lle</sup> MARIE-JOSÉ HANS, présentée par M. Léon Binet.

Il nous a été donné d'apporter une démonstration particulièrement nette des effets analeptiques favorables que possède le succinate sodique chez les animaux dont les centres nerveux ont été déprimés par l'injection de doses importantes de dérivés barbituriques (<sup>1</sup>).

Or, l'étude des effets antidiurétiques de certains hypnotiques a amené E. P. Pick (<sup>2</sup>) à diviser ces substances en deux catégories, suivant que l'action paralysante s'exerce sur l'écorce cérébrale ou sur la région pédonculaire. Alors que le chloralose, l'hydrate de chlorate et la morphine agiraient principalement sur le cortex, le barbital, le phénobarbital et le sulfate magnésique insensibiliseraient davantage la région thalamique.

Nous avons cru intéressant de reprendre, dans le présent travail, l'étude des effets du succinate sodique sur les phénomènes consécutifs à l'anesthésie postmagnésienne. Ces expériences furent réalisées sur quatre chiens à fistule gastrique permanente.

Après avoir déterminé sur chaque animal la réaction gastrique consécutive à l'administration d'insuline, on effectue 10 jours plus tard un essai dans lequel, un quart d'heure avant l'injection intrasaphène de 1 U d'insuline : kg, l'animal reçoit en injection intraveineuse une dose de 100 à 150 mg : kg de sulfate de magnésie. Cette injection a pour effet d'empêcher le développement de l'hypersécrétion gastrique postinsulinique. Si ensuite, chez cet animal dont la sécrétion se trouve bloquée, on injecte, après 30 mn, 300 mg : kg de succinate sodique, on assiste à une réapparition du phénomène hypersécrétoire qui, pour un même degré d'hypoglycémie, atteint

---

(<sup>1</sup>) XVIII<sup>e</sup> Réunion de l'Association des Physiologistes de Langue française, Bordeaux, 1950 (*J. Physiol.*, 42, 1950, p. 621-623).

(<sup>2</sup>) *Deuts. Z. Nervenheilk.*, 106, 1928, p. 238-268.



une valeur cependant inférieure à celle observée au cours de l'essai témoin réalisé sur l'animal traité uniquement par la dose test d'insuline.

A titre d'exemple, citons les chiffres observés au cours d'une semblable expérience : alors que la quantité de suc gastrique, 45 mn après l'injection d'insuline, atteint une valeur maximum de 20 cm<sup>3</sup> par 15 mn, chez les animaux à sécrétion gastrique bloquée par le sulfate de magnésie (0,5 à 1 cm<sup>3</sup> par 15 mn), le succinate sodique entraîne une apparition de la sécrétion gastrique qui atteint après le même temps 10 cm<sup>3</sup> par 15 mn.

Tout se passe, par conséquent, comme s'il se produisait sous l'influence du succinate sodique un déblocage de la paralysie thalamique consécutive à l'administration de fortes doses de sulfate magnésique. Si l'on compare ces résultats à ceux que nous avons précédemment observés, il apparaît nettement que l'action déblocante du succinate sodique est plus marquée pour les animaux barbitalisés que pour les chiens traités par les sels magnésiques.

Rappelons, en outre, que le suc gastrique recueilli au cours de la phase de déblocage par le succinate sodique de l'action insulinique, accuse, chez les animaux traités par le sulfate magnésique, une exagération très notable de l'acidité libre et totale.

En résumé, l'ensemble de ces expériences montre que le succinate sodique possède la propriété de rétablir l'excitabilité des centres thalamiques préalablement déprimés par l'utilisation des sels magnésiques en administration intraveineuse. Cette action déblocante est toutefois moins marquée que pour les animaux soumis à l'influence des dérivés barbituriques. Il est à espérer que l'on pourra dans l'avenir préciser davantage les causes des effets analeptiques favorables du succinate sodique chez les animaux narcotisés dans le but de déterminer s'il s'agit d'un phénomène de défixation ou du rétablissement de la respiration cellulaire des centres nerveux qui se trouverait abolie, d'après Quastel et Wheatley, au cours des anesthésies par dérivés barbituriques ou magnésiens.

A 15 h 30 mn l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 10 mn.

R. C.

